

EUROPEAN PATENT OFFICE

9

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07324186
PUBLICATION DATE : 12-12-95

APPLICATION DATE : 31-05-95
APPLICATION NUMBER : 07133541

APPLICANT : NEMOTO TOKUSHU KAGAKU KK;

INVENTOR : MATSUZAWA TAKASHI;

INT.CL. : C09K 11/64

TITLE : PHOTOSTIMULABLE PHOSPHOR

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a photostimulable phosphor which exhibits a long-time afterglow, is chemically stable, and is excellent in light resistance over a long period.

CONSTITUTION: A photostimulable phosphor is obtd. by using a compd. represented by MA_2O_4 (wherein M is at least one metal selected from the group consisting of calcium, strontium, and barium) as the mother crystal and by adding, to the compd., europium as the activator in an amt. of 0.001--10mol% based on metal M and at least one element selected from the group consisting of manganese, tin, and bismuth as the coactivator in an amt. of 0.001-10mol% based on metal M.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

9

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]With a compound expressed with MAl_2O_4 , M, A compound which consists of at least one or more metallic elements chosen from a group which consists of calcium, strontium, and barium is used as a mother crystal, More than 0.001 % adds a europium 10% or less by mol % to a metallic element expressed with M as an activator to this, Phosphorescent materials more than 0.001 % adding at least one or more elements of a group which consists of manganese, tin, and bismuth as a coactivator 10% or less by mol % to a metallic element expressed with M.

[Translation done.]

9

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention is excellent in lightfastness available as an object for a display out of phosphorescent materials, especially indoor in mainly the night, and it relates to the new phosphorescent materials which have a very prolonged persistence characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, the afterglow time of a fluorescent substance is very short, if an outer stimulus is suspended, will decrease the luminescence promptly, but. Even after stimulating by ultraviolet rays etc. rarely and stopping the stimulus, there are some to which an afterglow is accepted over a remarkable long time (several 10 minutes – several hours) with the naked eye, and these are called phosphorescent materials or a phosphor in distinction from the usual fluorescent substance.

[0003]As these phosphorescent materials, although sulfide fluorescent substances, such as CaS:Bi (purple/blue color luminescence), CaSrS:Bi (blue light), ZnS:Cu (green emission), and ZnCdS:Cu (yellow – orange light emitting), are known, There are many problems in respect of [– any of these sulfide fluorescent substances are chemically unstable, or inferior to lightfastness –] practical use. In order to carry out the photolysis also of the zinc sulfide system phosphorescent materials (ZnS:Cu) used chiefly in the present commercial scene by ultraviolet rays, to discolor them in black, if especially humidity exists, or to carry out brightness lowering, Use for a use which is directly put outdoors to daylight is difficult, and the uses, such as a watch with a luminous dial and an escape guide sign and indoor night display, were limited.

[0004]Even if it is a case where this zinc sulfide system fluorescent substance is used for a watch with a luminous dial, from about 30 minutes, the afterglow time which can recognize that time with the naked eye is about 2 hours, and practical, The actual condition was using the luminous paint of self-luminescence which adds a radioactive material to a fluorescent substance, stimulates with the energy, and always emits light.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, in view of the actual condition like the above-mentioned, this invention person has a prolonged persistence characteristic far compared with a commercial sulfide system fluorescent substance, is chemically stable, and used to aim at offer of the phosphorescent materials which are excellent in lightfastness over a long period of time.

[0006]

[Means for Solving the Problem]Its attention is paid to an aluminate of alkaline-earth metals which carried out activation of the europium etc. as a completely different new phosphorescent-materials material from a sulfide system fluorescent substance known from the former, As a result of conducting various experiments, this phosphorescent-materials material has a prolonged persistence characteristic far compared with a commercial sulfide system fluorescent substance, Even if it is chemically stable from being oxide stock, and it can check excelling in lightfastness, the conventional problem can be solved entirely and it does not contain radioactivity, as luminous paint in which visual recognition during 1 evening is possible, or paints, It becomes clear that it becomes possible to provide phosphorescent materials of long afterglow

9

applicable to various uses.

[0007]As phosphorescent materials which were mentioned above, the thing according to claim 1, With a compound expressed with MAl_2O_4 , M, A compound which consists of at least one or more metallic elements chosen from a group which consists of calcium, strontium, and barium is used as a mother crystal, More than 0.001 % adds a europium 10% or less by mol % to a metallic element expressed with M as an activator to this, More than 0.001 % added at least one or more elements of a group which consists of manganese, tin, and bismuth as a coactivator 10% or less by mol % to a metallic element expressed with M.

[0008]Composition of these phosphorescent materials is faced and it is boric acid as flux. It can add in 1 to 10% of the weight of the range. The flux effect is lost here as an addition is 1 or less % of the weight, if 10 % of the weight is exceeded, it will solidify, and subsequent grinding and classification operation become difficult.

[0009]

[Example]Hereafter, the example of this invention expressed with MAl_2O_4 is described one by one about the case where various kinds and concentration of the concentration of the kind of metallic element (M) and the europium as an activator or a coactivator are changed. Although strontium is first used as a metallic element (M) and a europium is used as an activator, the phosphorescent materials when not using a coactivator are explained as Example 1. To strontium-carbonate 146.1 g (0.99 mol) and alumina 102 g (1 mol) of composition and the characteristic sample 1-(1) special grade chemical of an example 1. SrAl_2O_4 :Eu fluorescent substance, as an activator. It is europium oxide (Eu_2O_3) about a europium. 1.76g (0.005 mol) addition is carried out, It is boric acid as flux. After carrying out 5g (0.08 mol) addition and fully mixing using a ball mill, 1300 ** of this sample was calcinated for 1 hour using the electric furnace in the nitrogen-hydrogen mixed gas (97:3) air current (flow: 0.1 liter per minute). It is what classified with the sieve the compound granular material obtained by cooling over about 1 hour to the room temperature after that, and passed 100 meshes Fluorescent substance sample 1-(1) It carried out.

[0010]The result of having analyzed the crystal structure of the compounded fluorescent substance by XRD (X diffraction) was shown in drawing 1. That the fluorescent substance obtained from the characteristic of the diffraction peak has the Spinel structure of SrAl_2O_4

became whether to be **. The excitation spectrum of this fluorescent substance and the emission spectrum of the afterglow after a stimulus stop were shown in drawing 2.

[0011]It became clear from a figure that it is green luminescence whose peak wavelength of an emission spectrum is about 520 nm. Next, the result of having measured the persistence characteristic of this SrAl_2O_4 :Eu fluorescent substance with the commercial item as compared with the persistence characteristic of the ZnS:Cu phosphorescent materials (Nemoto [& Co., Ltd.] make: name-of-article GSS, emission-peak-wavelength:530nm) which emit light green was shown in drawing 3 and Table 2.

[0012]Measurement of a persistence characteristic the phosphor powder 0.05g to the planchet made from aluminum 8 mm in inside diameter **** picking (sample thickness: 0.1 g/cm²). It is 200 by D₈₅ standard light source after keeping it to an in the dark one for about 15 hours and eliminating an afterglow. It stimulates for 10 minutes with the luminosity of looks, and a subsequent afterglow is measured with the measurement-of-luminance device using a photo-multiplier. The attenuation of the afterglow of the SrAl_2O_4 :Eu fluorescent substance by this invention is also very greatly loose, and it turns out that afterglow intensity difference with ZnS:Cu phosphorescent materials becomes large with lapsed time so that clearly from drawing 3. It is presumed [that that luminescence can be recognized also in / of the persistence characteristic of this SrAl_2O_4 :Eu fluorescent substance / about 24 hours, and] although the dashed line showed the level (equivalent to the luminosity of about 0.3 mCd/m²) of the luminescence intensity which can enough be recognized with the naked eye in a figure. When this

SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance that actually passed after the stimulus for 15 hours was observed with the naked eye, that afterglow was fully able to be checked.

[0013]sample 1- in Table 2 — (1) **** — the relative value over the intensity of ZnS:Cu phosphorescent materials showed the afterglow intensity of 10 minutes after a stimulus stop, 30 minutes, and 100 minutes after. The afterglow brightness of the SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance by this invention from this table is 2.9 of ZnS:Cu phosphorescent materials in 10 minutes. It is twice and it turns out in 100 minutes that they are 17 times. The result of having investigated the thermoluminescence characteristic (glow curve) from the room temperature at the time of furthermore carrying out the luminous stimulus of the SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance by this invention to 250 ** using the TLD leader (KYOKKO TLD-2000 system) was shown in drawing 4. The thermoluminescence of a figure to this fluorescent substance consists of three glow peaks, about 40 **, 90 **, and 130 **, and it turns out that about 130 ** peak is a main glow peak. It compares with the main glow peak of the ZnS:Cu phosphorescent materials shown with the dashed line in a figure being about 40 **. The deep trapping level equivalent to the not less than 50 ** elevated temperature of the SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance by this invention enlarges the damping time constant of an afterglow, and is considered to have contributed to the light storage characteristic covering a long time.

[0014]sample 1- (2) - (7) — Table 1 to which the concentration of the europium was changed by the method as the above-mentioned that next it is the same — a table — the bottom adjusted the SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance sample (sample 1-(2) - (7)) of the compounding ratio.

[0015]

[Table 1]

| 試 料 | 原 料 配 合 比 | | |
|------------|-------------|---------|------------|
| | 炭酸ストロンチウム | アルミナ | 硝酸バリウム |
| 試料 1 - (2) | 0.99998 mol | 1.0 mol | 0.00001mol |
| (3) | 0.9999 | 1.0 | 0.00005 |
| (4) | 0.995 | 1.0 | 0.0025 |
| (5) | 0.97 | 1.0 | 0.015 |
| (6) | 0.90 | 1.0 | 0.05 |
| (7) | 0.80 | 1.0 | 0.1 |

[0016]This sample 1-(2) - (7) It is the result of having investigated the persistence characteristic 1-(1) With the result of having investigated the persistence characteristic, it was shown all over Table 2. This table 2 shows excelling ZnS:Cu phosphorescent materials in the persistence characteristic including the luminosity of 10 minutes after as it is a range whose addition of Eu is 0.0025-0.05 mol. When the addition of Eu is merely 0.00001 mol, or even if it is a case where it is 0.1 mol, when 30 minutes or more pass after a stimulus stop also shows coming to have larger luminosity than ZnS:Cu phosphorescent materials.

[0017]Since Eu is expensive, when the fall of economical efficiency and the persistence characteristic by concentration quenching is taken into consideration, there will be no meaning in carrying out Eu more than 0.1 mol (10-mol %) not much. On the contrary, Eu, judging from a persistence characteristic among 0.00001 (0.001-mol %) to 0.00005 mol (0.005-mol %), Since larger luminosity than ZnS:Cu phosphorescent materials is obtained when 30 minutes or more pass after a stimulus stop although it is inferior to ZnS:Cu phosphorescent materials by luminosity with the luminosity after 10 minutes, the addition effect of Eu used as an activator is clear.

[0018]From it being oxide stock, the SrAl₂O₄:Eu fluorescent substance is chemically stable compared with the conventional sulfide system phosphorescent materials, and excellent in

9

lightfastness. (Table 24 and 25 references).

[0019]

[Table 2]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|-------------|---------|---------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| 試料 1 - (1) | 2. 9 0 | 6. 6 1 | 1 7. 0 |
| (2) | 0. 4 1 | 1. 2 0 | 3. 1 0 |
| (3) | 0. 5 6 | 1. 5 0 | 4. 8 0 |
| (4) | 2. 4 0 | 4. 5 0 | 1 3. 5 |
| (5) | 3. 0 1 | 7. 0 4 | 1 9. 2 |
| (6) | 1. 1 0 | 2. 7 0 | 1 0. 3 |
| (7) | 0. 3 2 | 1. 1 1 | 3. 0 2 |

[0020]Next, the phosphorescent materials at the time of using dysprosium as a coactivator are explained as Example 2, using a europium as an activator, using strontium as a metallic element (M).

Example 2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, As an activator a europium by europium oxide (Eu_2O_3) to strontium-carbonate 144.6 g (0.98 mol) and alumina 102 g (1 mol) of composition and the characteristic sample 2-(1) special grade chemical of Dy fluorescent substance 1.76 g (0.005 mol), 1.87g (0.005 mol) addition of the dysprosium is carried out with oxidation dysprosium (Dy_2O_3) as a

coactivator, After doing 5 g (0.08 mol) addition of boric acid as flux and fully mixing using a ball mill, 1300 ** of this sample was calcinated for 1 hour using the electric furnace in the nitrogen-hydrogen mixed gas (97:3) air current (flow: 0.1-l. per minute). It is what classified with the sieve the compound granular material obtained by cooling over about 1 hour to the room temperature after that, and passed 100 meshes Fluorescent substance sample 2-(1) It carried out.

[0021]It is the result of having investigated the persistence characteristic of this fluorescent substance by the same method as the above-mentioned Sample 2-(1) of drawing 5 and Table 4 It was shown. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ according to this invention so that clearly from drawing 5, the

afterglow brightness of Dy fluorescent substance, The fact that the luminosity at the time of the early stages of an afterglow is very high as compared with ZnS:Cu phosphorescent materials, and the damping time constant of the attenuation is also large shows especially that they are epoch-making high-intensity phosphorescent materials. It is identifiable in that luminescence also in [of the afterglow intensity level which was shown in the figure and which can be recognized visually, and the persistence characteristic of this $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance] about 16 hours.

[0022]Although the afterglow intensity of after-stimulus 10 minutes, 30 minutes, and 100 minutes after is shown in Table 4 with the relative value over the intensity of ZnS:Cu phosphorescent materials, The afterglow brightness of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ by this invention from a table and Dy fluorescent substance is 12.5 times the ZnS:Cu phosphorescent materials after 10 minutes, and it turns out in 100 minutes that they are 37 times. The result of having investigated the thermoluminescence characteristic (glow curve) from the room temperature at the time of furthermore carrying out the luminous stimulus of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ by this invention and the Dy fluorescent substance to 250 ** was shown in drawing 6. Drawing 6 and drawing 4 show that the main glow peak temperature of thermoluminescence changed with operations of Dy added as a coactivator to 90 ** from 130 **. Big luminescence from the trapping level equivalent to this temperature of 90 ** is considered to be the cause which shows luminosity high at the time of those early stages of an afterglow as compared with a $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ fluorescent substance.

[0023]sample 2- (2) - (7) -- Table 3 to which the concentration of dysprosium was changed by

9

the method, as the above-mentioned that next it is the same -- a table -- the bottom adjusted $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ of a compounding ratio, and Dy fluorescent substance sample (sample 2-(2) - (7)).

[0024]

[Table 3]

| 試 料 | 原 料 配 合 比 | | | |
|------------|-------------|---------|-----------|-------------|
| | 炭酸ストロンチウム | アルミナ | 酸化ビスマス | 酸化ヨウ素 |
| 試料 2 - (2) | 0.98998 重量部 | 1.1 重量部 | 0.005 重量部 | 0.00001 重量部 |
| (3) | 0.9899 | 1.0 | 0.005 | 0.00005 |
| (4) | 0.985 | 1.0 | 0.005 | 0.0025 |
| (5) | 0.94 | 1.0 | 0.005 | 0.025 |
| (6) | 0.92 | 1.0 | 0.005 | 0.035 |
| (7) | 0.79 | 1.0 | 0.005 | 0.10 |

[0025] This sample 2-(2) - (7) It is the result of having investigated the persistence characteristic 2-(1) With the result of having investigated the persistence characteristic, it was shown in Table 4. From this table 4, when the addition of Dy as a coactivator is based on excelling including the luminosity after 10 minutes farther than $\text{ZnS}:\text{Cu}$ phosphorescent materials, it is understood that 0.0025-0.05 mol is the optimal. Since it comes to have larger luminosity than $\text{ZnS}:\text{Cu}$ phosphorescent materials when 30 minutes or more pass after a stimulus stop even if it is a case where the addition of Dy is merely 0.00001 mol, the addition effect of Eu and Dy which were used as an activator and a coactivator is clear. Since Dy is expensive, when the fall of economical efficiency and the persistence characteristic by concentration quenching is taken into consideration, there will be no meaning in carrying out Dy more than 0.1 mol (10-mol %) not much.

[0026] From it being oxide stock, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ and Dy fluorescent substance are chemically stable compared with the conventional sulfide system phosphorescent materials, and excellent in lightfastness (Table 24 and 25 references).

[0027]

[Table 4]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|-----------------------------|---------|---------|---------|
| $\text{ZnS}:\text{Cu}$ Std. | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 試料 2 - (1) | 12.5 | 19.6 | 37.0 |
| (2) | 0.943 | 1.57 | 2.00 |
| (3) | 1.5 | 1.7 | 2.1 |
| (4) | 11.7 | 17.3 | 22.1 |
| (5) | 20.4 | 28.8 | 40.2 |
| (6) | 18.8 | 26.3 | 36.4 |
| (7) | 1.95 | 2.66 | 3.30 |

[0028] Next, the phosphorescent materials at the time of using neodium as a coactivator are explained as Example 3, using a europium as an activator, using strontium as a metallic element (M).

Composition and characteristic sample 3-(1) of example 3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ and Nd fluorescent substance By the same method as - (7) above-mentioned. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ of the compounding ratio shown in Table 5 to which the concentration of neodium was changed, and Nd system fluorescent substance sample (sample 3-(1) - (7)) were adjusted.

[0029]

[Table 5]

| 試 料 | 原 料 配 合 比 | | | |
|------------|-------------|---------|-----------|------------|
| | 炭酸ストロチウム | アルミナ | 硝酸セリウム | 硝酸ネオジム |
| 試料 3 - (1) | 0.98998 mol | 1.0 mol | 0.005 mol | 0.00001mol |
| (2) | 0.9899 | 1.0 | 0.005 | 0.00005 |
| (3) | 0.985 | 1.0 | 0.005 | 0.0025 |
| (4) | 0.980 | 1.0 | 0.005 | 0.005 |
| (5) | 0.94 | 1.0 | 0.005 | 0.025 |
| (6) | 0.92 | 1.0 | 0.005 | 0.035 |
| (7) | 0.79 | 1.0 | 0.005 | 0.10 |

[0030] These sample 3-(1) The result of having investigated the persistence characteristic of - (7) was shown in Table 6.

[0031]

[Table 6]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|-------------|---------|---------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| 試料 3 - (1) | 0. 7 1 | 0. 9 1 | 1. 1 2 |
| (2) | 0. 7 3 | 1. 0 2 | 1. 2 5 |
| (3) | 6. 2 0 | 8. 5 0 | 11. 1 4 |
| (4) | 9. 0 5 | 11. 7 5 | 14. 2 9 |
| (5) | 9. 0 1 | 11. 5 5 | 13. 9 8 |
| (6) | 8. 5 0 | 10. 2 1 | 11. 9 6 |
| (7) | 2. 3 5 | 2. 5 4 | 2. 8 6 |

[0032] This table 6 shows excelling ZnS:Cu phosphorescent materials in the persistence characteristic including the luminosity of 10 minutes after as it is a range whose addition of Nd as a coactivator is 0.0025-0.10 mol. Since it comes to have larger luminosity than ZnS:Cu phosphorescent materials when about 60 minutes pass after a stimulus stop even if it is a case where the addition of Nd is merely 0.00001 mol, the addition effect of Eu and Nd which were used as an activator and a coactivator is clear. Since Nd is expensive, when the fall of economical efficiency and the persistence characteristic by concentration quenching is taken into consideration, there will be no meaning in carrying out Nd more than 0.1 mol (10-mol %) not much.

[0033] From it being oxide stock, SrAl_2O_4 :Eu and Nd fluorescent substance are chemically stable compared with the conventional sulfide system phosphorescent materials, and excellent in lightfastness (Table 24 and 25 references). the thermoluminescence characteristic (glow curve) from the room temperature at the time of furthermore carrying out the luminous stimulus of SrAl_2O_4 :Eu by this invention, and the Nd fluorescent substance to 250 ** — sample 3- (4)

***** — the investigated result was shown in drawing 7. It turns out that the main glow peak temperature of the thermoluminescence of the fluorescent substance which added Nd as a coactivator from the figure is about 50 **.

[0034] Next, using a europium as an activator, using strontium as a metallic element (M) as a coactivator, The phosphorescent materials at the time of using either of the elements of a lantern, cerium, praseodymium, samarium, gadolinium, a terbium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth are explained as Example 4.

[0035] Here about an activator and each coactivator. It takes into consideration that afterglow

9

brightness high when about 0.005 mol adds respectively to a metallic element (M) is obtained from the example at the time of using europium and neodium, or dysprosium, Eu concentration 0.5 of an activator Mol % (0.005 mol) and concentration 0.5 of a coactivator It illustrated only about the sample of mol % (0.005 mol).

By the method of effect previous statement of the coactivator of others in an example $4.SrAl_2O_4:Eu$ system fluorescent substance. The result of having investigated the persistence characteristic about the fluorescent substance sample which added a lanthan, cerium, praseodymium, samarium, gadolinium, a terbium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth as a coactivator was shown in Table 7.

[0036]It compares with the persistence characteristic of the commercial ZnS:Cu fluorescent substance used as a standard so that clearly from this table 7, Since the persistence characteristic of any $SrAl_2O_4:Eu$ system fluorescent substance sample will improve if it goes through the long time for 30 minutes after a stimulus stop thru/or 100 minutes or more, it turns out that it is in a practical use level enough. From it being oxide stock, the $SrAl_2O_4:Eu$ system fluorescent substance is chemically stable compared with the conventional sulfide system phosphorescent materials, and excellent in lightfastness (Table 24 and 25 references).

[0037]

[Table 7]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--------------------|---------|---------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1 . 0 0 | 1 . 0 0 | 1 . 0 0 |
| $SrAl_2O_4:Eu, La$ | 0 . 3 3 | 0 . 7 4 | 1 . 1 4 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Ce$ | 0 . 4 6 | 0 . 9 3 | 1 . 3 5 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Pr$ | 1 . 2 4 | 2 . 6 3 | 7 . 5 1 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Sm$ | 3 . 4 0 | 4 . 8 2 | 9 . 0 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Gd$ | 0 . 5 1 | 1 . 3 0 | 2 . 2 7 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Tb$ | 1 . 4 6 | 2 . 8 1 | 7 . 5 4 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Ho$ | 1 . 0 6 | 2 . 0 9 | 6 . 2 9 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Er$ | 0 . 6 3 | 1 . 4 3 | 3 . 1 8 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Tm$ | 0 . 8 1 | 1 . 5 3 | 3 . 2 8 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Yb$ | 0 . 6 1 | 1 . 2 8 | 2 . 9 9 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Lu$ | 0 . 4 9 | 1 . 0 1 | 3 . 4 0 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Mn$ | 0 . 8 1 | 1 . 8 6 | 5 . 5 7 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Sn$ | 1 . 9 3 | 3 . 6 1 | 7 . 9 2 |
| $SrAl_2O_4:Eu, Bi$ | 0 . 7 2 | 1 . 7 7 | 5 . 5 5 |

[0038]Next, although a europium is used as an activator, using calcium as a metallic element (M), Calcium is used as the phosphorescent materials when not using a coactivator, and a metallic element, As a coactivator, using a europium as an activator A lanthan, cerium, The case where at least one element of the group which consists of praseodymium, neodium, samarium, gadolinium, a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and

9

bismuth is used is explained as Example 5.

To what added the europium to composition and calcium carbonate of a characteristic special grade chemical of example 5. CaAl_2O_4 :Eu system phosphorescent materials, and alumina as europium oxide (Eu_2O_3) as an activator, and this, as a coactivator, A lanthanum, cerium,

praseodymium, neodymium, samarium, gadolinium, As opposed to what added either of the elements of a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth with the oxide, respectively, It is boric acid as flux. After carrying out 5g (0.08 mol) addition and fully mixing using a ball mill, 1300 °C of this sample was calcinated for 1 hour using the electric furnace in the nitrogen-hydrogen mixed gas (97:3) air current (flow: 0.1-l. per minute). It is what classified with the sieve the compound granular material obtained by cooling over about 1 hour to the room temperature after that, and passed 100 meshes Fluorescent substance sample 5-(1) It was considered as - (42).

[0039] Sample 5-(2) obtained here The result of XRD analysis was shown in drawing 8. This fluorescent substance became clear [consisting of a CaAl_2O_4 crystal of a monoclinic system] from the figure. next, sample 5- which used neodymium, samarium, dysprosium, and thorium for the coactivator as an example of representation -- (10) and 5- (16) and 5- the result of having investigated the thermoluminescence characteristic (glow curve) was shown in drawing 9 and drawing 10 about (22) and 5-(28). Since all have a glow peak in a not less than 50 °C pyrosphere, having a persistence characteristic with these long fluorescent substances is suggested. When the emission spectrum of the afterglow was furthermore measured about the sample, as drawing 11 showed, the emission peak wavelength of any fluorescent substance was about 442-nm blue light.

[0040] Then, the result of having carried out comparison testing of each persistence characteristic relatively by making into a standard CaSrS:Bi (trade-name BA-S: luminous wavelength by Nemoto & Co., Ltd. of 454 nm) of the phosphorescent materials of the blue light marketed from the former was shown in Table 8 thru/or 13. About a CaAl_2O_4 :Eu fluorescent substance, from Table 8. When Eu is 0.005 mol (0.5-mol %), as it has some from which near luminosity is obtained almost on a par with a commercial reference standard in 100 minutes although the luminosity at the time of the early stages of an afterglow is low and also it is shown in Table 9 thru/or 13, Even if sensitization was carried out greatly and it used which coactivator by adding a coactivator, the fluorescent substance with high enough practicality was able to be obtained. It is in °C that the phosphorescent materials of super-high-intensity blue light with it are obtained, and it can be called an epoch-making fluorescent substance. [about Nd, Sm, and especially Tm] [the very large addition effect and] [brighter single or more figures than a commercial item] The result of having investigated the persistence characteristic covering the long time of the high-intensity fluorescent substance obtained by coactivating this Nd, Sm, and Tm was shown in drawing 12.

[0041] It is 5-(1) as phosphorescent materials when not using a coactivator, although a europium is used as an activator in detail, using calcium as a metallic element (M). The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in - (6) was shown in Table 8.

[0042]

[Table 8]

9

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| 5-(1) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu: 0.001%) | 0. 1 8 | 0. 1 6 | 0. 1 4 |
| (2) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu: 0.01%) | 0. 2 1 | 0. 1 8 | 0. 1 7 |
| (3) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu: 0.1 %) | 0. 2 5 | 0. 2 7 | 0. 3 5 |
| (4) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu: 0.5 %) | 0. 4 1 | 0. 6 0 | 0. 9 0 |
| (5) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu: 2.5 %) | 0. 3 7 | 0. 4 5 | 0. 6 5 |
| (6) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ (Eu:10 %) | 0. 2 5 | 0. 2 8 | 0. 3 9 |

[0043]It is 5-(7) as phosphorescent materials at the time of using neodium as a coactivator, using a europium as an activator, using calcium as a metallic element (M). The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in - (12) was shown in Table 9.

[0044]

[Table 9]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| (7) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.001%) | 0. 5 3 | 0. 7 8 | 1. 0 1 |
| (8) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.01%) | 1. 0 5 | 1. 5 3 | 2. 6 0 |
| (9) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.1 %) | 8. 6 8 | 11. 8 | 20. 3 |
| (10) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.5 %) | 9. 8 7 | 14. 0 | 25. 0 |
| (11) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:2.5 %) | 3. 1 8 | 4. 5 1 | 8. 0 5 |
| (12) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:10 %) | 0. 8 4 | 1. 1 8 | 2. 0 2 |

[0045]The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in 5-(13) - (18) was shown in Table 10 as phosphorescent materials at the time of using samarium as a coactivator, using a europium as an activator, using calcium as a metallic element (M).

[0046]

[Table 10]

9

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| (13) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm:0.001%) | 0. 7 1 | 0. 9 8 | 1. 2 3 |
| (14) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm: 0.01%) | 0. 9 4 | 1. 4 3 | 2. 5 5 |
| (15) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm: 0.1 %) | 4. 2 1 | 6. 3 2 | 11. 3 0 |
| (16) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm: 0.5 %) | 4. 6 1 | 7. 0 0 | 12. 5 |
| (17) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm: 2.5 %) | 2. 1 4 | 3. 2 5 | 5. 8 0 |
| (18) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm (Eu:0.5% Sm:10 %) | 0. 6 3 | 0. 9 6 | 1. 7 1 |

[0047]The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in 5-(19) - (24) was shown in Table 11 as phosphorescent materials at the time of using dysprosium as a coactivator, using a europium as an activator, using calcium as a metallic element (M).

[0048]

[Table 11]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| (19) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy:0.001%) | 0. 3 0 | 0. 2 4 | 0. 2 0 |
| (20) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy: 0.01%) | 0. 4 1 | 0. 3 9 | 0. 3 5 |
| (21) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy: 0.1 %) | 0. 5 2 | 0. 6 0 | 0. 7 6 |
| (22) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy: 0.5 %) | 0. 7 6 | 0. 9 0 | 1. 2 5 |
| (23) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy: 2.5 %) | 0. 8 4 | 1. 1 8 | 1. 7 6 |
| (24) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:0.5% Dy:10 %) | 0. 5 0 | 0. 5 8 | 0. 7 6 |

[0049]The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in 5-(25) - (30) was shown in Table 12 as phosphorescent materials at the time of using a thulium as a coactivator, using a europium as an activator, using calcium as a metallic element (M).

[0050]

[Table 12]

9

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|----------|----------|----------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| (25) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:0.001mol%) | 1. 0 4 | 1. 3 6 | 1. 8 1 |
| (26) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:0.01mol%) | 2. 0 9 | 2. 6 5 | 3. 7 5 |
| (27) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:0.1mol%) | 4. 8 9 | 5. 7 8 | 8. 7 0 |
| (28) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:0.5mol%) | 6. 5 5 | 9. 0 4 | 18. 6 |
| (29) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:2.5mol%) | 0. 6 3 4 | 1. 1 9 | 2. 6 8 |
| (30) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5mol% Tm:10mol%) | 0. 1 5 1 | 0. 3 5 8 | 0. 7 5 5 |

[0051] A europium is used as an activator, using calcium as a metallic element (M). As phosphorescent materials at the time of using either of the elements of a lantern, cerium, praseodymium, gadolinium, a terbium, holmium, erbium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth as a coactivator. The persistence characteristic of the phosphorescent materials shown in 5-(31) - (42) was collectively shown in Table 13.

[0052] At the phosphorescent materials shown in this 5-(31) - (42), both the europium and other coactivators as an activator are 0.5. It adds mol % every.

[0053]

[Table 13]

9

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| (31) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Lu}$ (Eu:0.5mol% Lu:0.5mol%) | 0. 5 2 | 0. 6 7 | 0. 8 1 |
| (32) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Ce}$ (Eu:0.5mol% Ce:0.5mol%) | 0. 8 4 | 1. 2 3 | 1. 9 6 |
| (33) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Pr}$ (Eu:0.5mol% Pr:0.5mol%) | 0. 5 8 | 0. 8 2 | 1. 1 3 |
| (34) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Gd}$ (Eu:0.5mol% Gd:0.5mol%) | 0. 6 6 | 0. 9 1 | 1. 2 6 |
| (35) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tb}$ (Eu:0.5mol% Tb:0.5mol%) | 0. 8 4 | 1. 3 1 | 2. 0 8 |
| (36) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Ho}$ (Eu:0.5mol% Ho:0.5mol%) | 0. 9 8 | 1. 3 3 | 2. 3 9 |
| (37) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Er}$ (Eu:0.5mol% Er:0.5mol%) | 0. 5 6 | 0. 7 6 | 0. 9 8 |
| (38) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Yb}$ (Eu:0.5mol% Yb:0.5mol%) | 0. 7 0 | 0. 9 1 | 1. 2 8 |
| (39) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Lu}$ (Eu:0.5mol% Lu:0.5mol%) | 0. 6 8 | 0. 9 0 | 1. 2 4 |
| (40) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Mn}$ (Eu:0.5mol% Mn:0.5mol%) | 0. 3 1 | 0. 4 2 | 0. 5 8 |
| (41) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sn}$ (Eu:0.5mol% Sn:0.5mol%) | 0. 4 5 | 0. 5 8 | 0. 7 3 |
| (42) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Bi}$ (Eu:0.5mol% Bi:0.5mol%) | 0. 2 5 | 0. 3 3 | 0. 4 8 |

[0054]Next, although neodymium is used as a coactivator, using a europium as an activator, using calcium as a metallic element (M), the case where other coactivators are added simultaneously is explained as Example 6.

A europium is added to composition and calcium carbonate of a characteristic special grade chemical of example 6. $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Nd system phosphorescent materials, and alumina as europium oxide (Eu_2O_3) as an activator, As the thing which added neodymium to this as a coactivator, and a coactivator of further others, Lanthanum other than neodymium, cerium, praseodymium, samarium, Either of the elements of gadolinium, a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth to what was added with the oxide, respectively. It is boric acid as flux. After carrying out 5g (0.08 mol) addition and fully mixing using a ball mill, 1300 °C of this sample was calcinated for 1 hour using the electric furnace in the nitrogen-hydrogen mixed gas (97:3) air current (flow: 0.1-l. per minute). It is what classified with the sieve the compound granular material obtained by cooling over about 1 hour to the room temperature after that, and passed 100 meshes Fluorescent substance sample 6-(1) It was considered as - (43).

[0055]Here, as Eu:0.5 mol %, Nd:0.5 mol %, and other coactivator:0.5 mol %, various fluorescent substance samples are adjusted and it is the luminosity after 10 minutes, the luminosity after 30 minutes, and 100 first. After [a part] luminosity was measured. It is the result 6-(1) As - (15), it is shown in Table 14.

[0056]

[Table 14]

9

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | 9. 8 7 | 1 4. 0 | 2 5. 0 |
| 6- (1) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La | 2 0. 6 | 2 3. 2 | 2 9. 5 |
| (2) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ce | 1 2. 7 | 1 7. 5 | 2 6. 9 |
| (3) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Pr | 1 3. 3 | 1 8. 1 | 2 7. 7 |
| (4) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Sm | 8. 2 0 | 1 2. 6 | 2 2. 6 |
| (5) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd | 1 6. 7 | 2 1. 3 | 3 3. 5 |
| (6) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Tb | 1 3. 8 | 1 7. 2 | 2 5. 5 |
| (7) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy | 1 4. 8 | 1 8. 9 | 3 0. 8 |
| (8) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho | 1 6. 5 | 2 1. 6 | 3 4. 3 |
| (9) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er | 1 5. 9 | 2 1. 0 | 3 3. 8 |
| (10) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Tm | 4. 1 7 | 6. 6 9 | 1 3. 4 |
| (11) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Yb | 1 1. 0 | 1 6. 9 | 2 7. 9 |
| (12) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Lu | 1 0. 2 | 1 5. 2 | 2 5. 2 |
| (13) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Mn | 6. 4 5 | 8. 0 1 | 1 1. 9 |
| (14) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Sn | 1 1. 4 | 1 4. 1 | 2 1. 2 |
| (15) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Bi | 1 0. 6 | 1 3. 5 | 2 1. 4 |

[0057]As that in which especially afterglow brightness is excellent from this measurement result in the coactivator added with neodium, it was checked that they are a lantern, dysprosium, gadolinium, holmium, erbium, etc. Then, Eu:0.5 [next.] Mol % and Nd:0.5 After considering it as mol %, it experimented by changing the concentration of a lantern to 10-mol% from 0.1 mol %. The result is shown in Table 15 as 6-(16) - (21).

[0058]

[Table 15]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| (16) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (17) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:0.1mol% | 14. 1 | 18. 2 | 29. 3 |
| (18) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:0.3mol% | 15. 5 | 18. 9 | 28. 5 |
| (1) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:0.5mol% | 20. 6 | 23. 2 | 29. 5 |
| (19) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:1.0mol% | 1. 42 | 1. 05 | 0. 858 |
| (20) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:2.0mol% | 測定限界 | | |
| (21) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% La:10 mol% | 測定限界 | | |

[0059]Eu:0.5 It is the concentration of dysprosium after considering it as mol % and Nd:0.5 mol %
0.1 It experimented by changing to 10-mol% from mol %. The result is shown in Table 16 as 6-
(22) - (27).

[0060]

[Table 16]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| (22) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (23) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:0.1mol% | 4. 32 | 6. 76 | 12. 0 |
| (24) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:0.3mol% | 8. 91 | 14. 0 | 24. 2 |
| (7) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:0.5mol% | 14. 8 | 18. 9 | 30. 8 |
| (25) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:1.0mol% | 12. 1 | 18. 3 | 27. 8 |
| (26) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:2.0mol% | 7. 49 | 10. 3 | 16. 0 |
| (27) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Dy:10 mol% | 1. 84 | 1. 29 | 0. 998 |

[0061]Eu:0.5 It is the concentration of gadolinium after considering it as mol % and Nd:0.5 mol %
0.1 It experimented by changing to 10-mol% from mol %. The result is shown in Table 17 as 6-
(28) - (32).

[0062]

[Table 17]

9

| 試料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (28) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:0.1mol% | 11. 8 | 17. 4 | 30. 0 |
| (29) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:0.3mol% | 12. 7 | 17. 8 | 29. 8 |
| (5) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:0.5mol% | 16. 7 | 21. 3 | 33. 5 |
| (30) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:1.0mol% | 10. 8 | 15. 7 | 26. 5 |
| (31) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:2.0mol% | 18. 0 | 21. 7 | 29. 5 |
| (32) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Gd:10 mol% | 1. 01 | 0. 764 | 0. 590 |

[0063]Eu:0.5 Mol % and Nd:0.5 After considering it as mol %, it experimented by changing the concentration of holmium to 10-mol% from 0.1-mol %. The result is shown in Table 18 as 6-(33) - (37).

[0064]

[Table 18]

| 試料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (33) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:0.1mol% | 10. 4 | 14. 4 | 25. 3 |
| (34) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:0.3mol% | 12. 0 | 16. 2 | 27. 0 |
| (8) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:0.5mol% | 16. 5 | 21. 6 | 34. 3 |
| (35) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:1.0mol% | 13. 4 | 16. 9 | 26. 3 |
| (36) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:2.0mol% | 13. 3 | 16. 0 | 23. 5 |
| (37) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Ho:10 mol% | 1. 20 | 0. 914 | 0. 782 |

[0065]Eu:0.5 After considering it as mol % and Nd:0.5 mol %, it is from 0.1-mol % about the concentration of erbium. It experimented by changing to 5-mol%. The result is shown in Table 19 as 6-(38) - (43).

[0066]

[Table 19]

| 試料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (38) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:0.1mol% | 10. 7 | 15. 1 | 27. 0 |
| (39) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:0.3mol% | 10. 3 | 14. 0 | 24. 0 |
| (9) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:0.5mol% | 15. 9 | 21. 0 | 33. 8 |
| (40) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:1.0mol% | 16. 4 | 21. 1 | 32. 3 |
| (41) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:2.0mol% | 17. 3 | 21. 7 | 30. 8 |
| (42) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:3.0mol% | 20. 1 | 21. 3 | 28. 5 |
| (43) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% Er:5.0mol% | 17. 5 | 17. 8 | 22. 0 |

[0067] From such a measurement result, mixing of two or more sorts of coactivators checked that there were some whose afterglow brightness improves. Other coactivators are 0.5 after considering it as Eu:0.5 mol % and Nd:0.5 mol % in that case. It was also checked that the case where mol % grade addition is carried out shows the most outstanding persistence characteristic. Next, the phosphorescent materials at the time of using neodymium or samarium as a coactivator are explained as Example 7, using a europium as an activator, using barium as a metallic element (M).

an example 7. BaAl₂O₄:Eu system fluorescent substance — here — Eu — 0.5 — after doing mol % addition of — Nd or Sm — 0.5 mol of each % — what was added — 7- (1) (2) ***** — it is shown.

[0068] Although neodymium was used for drawing 13 as a coactivator among these fluorescent substances, the emission spectrum of the afterglow after an excitation spectrum and 30 minutes after a stimulus stop pass was shown. Although samarium was used as a coactivator, the emission spectrum of the afterglow after an excitation spectrum and 30 minutes after a stimulus stop pass was shown in drawing 14.

[0069] Since each peak wavelength of an emission spectrum is green luminescence in about 500 nm, in Table 20. As compared with the ZnS:Cu phosphorescent materials (Nemoto [& Co., Ltd.] make: name-of-article GSS, emission-peak-wavelength:530nm) which emit light green with a commercial item in the persistence characteristic, the relative value showed the afterglow intensity of 10 minutes after a stimulus stop, 30 minutes, and 100 minutes after.

[0070]

[Table 20]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|----------|----------|----------|
| Std. ZnS:Cu | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| BaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd Eu:0.5mol% Nd:0.5mol% | 1. 2 3 | 1. 1 4 | 0. 8 8 5 |
| BaAl ₂ O ₄ :Eu, Sm Eu:0.5mol% Sm:0.5mol% | 0. 9 8 2 | 0. 9 1 1 | 0. 7 6 8 |

[0071] This table 20 shows that BaAl₂O₄:Eu and Nd excel ZnS:Cu phosphorescent materials in afterglow brightness about 30 minutes after a stimulus stop. The result to which afterglow brightness is inferior to ZnS:Cu phosphorescent materials in BaAl₂O₄:Eu and Sm a little was obtained. However, since it is checked that fluorescence and an afterglow are not accepted at all as a result of not adding Eu or other coactivators but experimenting only as a BaAl₂O₄ crystal, it is clear that the activation effect by Eu and Nd, or Sm addition is acquired.

[0072] From it being oxide stock, the BaAl₂O₄:Eu system fluorescent substance is chemically stable compared with the conventional sulfide system phosphorescent materials, and excellent in lightfastness (Table 24 and 25 references). Next, as a metallic element (M), the case where the mixture of calcium and strontium is used is explained as Example 8.

Change a ratio, respectively, prepare composition and the strontium carbonate of a characteristic special grade chemical of example 8. Sr_xCa_{1-x}aluminum₂O₄ system phosphorescent materials, and calcium carbonate, and alumina is added to the sample. Furthermore, as an activator a europium as a coactivator A lantern, cerium, To what added one element of praseodymium, neodymium, samarium, gadolinium, a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth. as flux — for example, boric acid 5g (0.08 mol) addition was carried out, it came out by the method as stated above, and the Sr_xCa_{1-x}aluminum₂O₄ system fluorescent substance sample was compounded.

[0073] The result of having investigated the emission spectrum of the afterglow of Sr_{0.5}Ca_{0.5}aluminum₂O₄:Eu and Dy fluorescent substance (Eu0.5 mol %, Dy0.5 mol % addition) as the representation characteristic of the obtained fluorescent substance was shown in drawing 15. When some Sr was replaced by Ca from the figure, the emission spectrum was shifted to the short wavelength side, and that the afterglow of the neutral colors of luminescence by a SrAl₂O₄ system fluorescent substance and luminescence of a CaAl₂O₄ system fluorescent substance can be obtained became whether to be **.

[0074] next -- as an activator and a coactivator -- Eu and Dy -- respectively -- 0.5-mol % -- the result of having investigated the persistence characteristic of the added Sr_xCa_{1-x}aluminum₂O₄ system fluorescent substance sample was shown in drawing 16. This drawing 16 shows that the high phosphorescent materials of the practicality which has the persistence characteristic which excelled more than equivalent also about which fluorescent substance as compared with the commercial reference standard shown with the dashed line in a figure are obtained.

[0075] Next, as a metallic element (M), the case where the mixture of strontium and barium is used is explained as Example 9.

Change a ratio, respectively, prepare composition and the strontium carbonate of a characteristic special grade chemical of example 9. Sr_xBa_{1-x}aluminum₂O₄ system phosphorescent materials, and barium carbonate, and alumina is added to the sample. Furthermore, as an activator a europium as a coactivator A lantern, cerium, To what added one element of praseodymium, neodymium, samarium, gadolinium, a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth. It is boric acid as flux. 5g

(0.08 mol) addition was carried out, and the $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4$ system fluorescent substance sample was compounded by the method as stated above.

[0076] as the representation characteristic of the obtained fluorescent substance — Eu — 0.5-mol % and Dy — 0.5-mol % — the result of having investigated the persistence characteristic of the $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4$ system fluorescent substance sample added and adjusted was shown in drawing 17. This drawing 17 shows that the high phosphorescent materials of the practicality which has the persistence characteristic which excelled more than equivalent also about which fluorescent substance as compared with the commercial reference standard shown with the dashed line in a figure are obtained.

[0077] Next, as a metallic element (M), the case where the mixture of strontium and magnesium is used is explained as Example 10.

Change a ratio, respectively, prepare composition and the strontium carbonate of a characteristic special grade chemical of example 10. $\text{Sr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4$ system phosphorescent materials, and magnesium carbonate, and alumina is added to the sample, Furthermore, as an activator a europium as a coactivator A lantern, cerium, To what added one element of praseodymium, neodymium, samarium, gadolinium, a terbium, dysprosium, holmium, erbium, a thulium, an ytterbium, lutetium, manganese, tin, and bismuth. It is boric acid as flux. 5g (0.08 mol) addition was carried out, and the $\text{Sr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4$ system fluorescent substance sample was compounded by the method as stated above. as the representation characteristic of the obtained fluorescent substance — Eu — 0.5-mol % and Dy — 0.5-mol % — the result of having investigated the persistence characteristic of the $\text{Sr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4$ system fluorescent substance sample added and adjusted was shown in drawing 18.

[0078] This drawing 18 shows that the high phosphorescent materials of the practicality which has the persistence characteristic which excelled more than equivalent also about which fluorescent substance as compared with the commercial reference standard shown with the dashed line in a figure are obtained except for the case where strontium/magnesium is 0.1/0.9. Next, as a metallic element (M), the case where two kinds of coactivators are used is explained as Example 11, using a europium as an activator, using two or more metallic elements.

Example 11. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Change a ratio, respectively, prepare composition and the strontium carbonate of a characteristic special grade chemical of Nd and X fluorescent substance, and calcium carbonate, and alumina is added to the sample, adding europium 0.5 mol % as an activator, and adding neodymium 0.5 mol % as a coactivator furthermore, — furthermore — as other coactivators — either of the elements of a lantern, dysprosium, and holmium — 0.5-mol % — to what was added. as flux — for example, boric acid carrying out 5g (0.08 mol) addition, and coming out by the method as stated above — $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Nd, and X system fluorescent substance sample 11- (1) - (9) was compounded and the persistence characteristic was investigated.

[0079] First, change a ratio, respectively, prepare the strontium carbonate and calcium carbonate of a special grade chemical, and alumina is added to the sample, adding europium 0.5 mol % as an activator, and adding neodymium 0.5 mol % as a coactivator furthermore, — furthermore — as other coactivators — a lantern — 0.5-mol % — what was added — 11- (1) - (3) It carries out and is shown in Table 21.

[0080]

[Table 21]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| 11- (1) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,La | 15. 2 | 17. 1 | 19. 0 |
| (2) (Ca _{0.7} Sr _{0.3})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,La | 5. 53 | 4. 96 | 3. 35 |
| (3) (Ca _{0.5} Sr _{0.5})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,La | 6. 30 | 3. 08 | 測定限界 |

[0081]Change a ratio, respectively, prepare the strontium carbonate and calcium carbonate of a special grade chemical, and alumina is added to the sample, adding europium 0.5 mol % as an activator, and adding neodymium 0.5 mol % as a coactivator furthermore, -- furthermore -- as other coactivators -- dysprosium -- 0.5-mol % -- what was added -- 11- (4) - (6) It carries out and is shown in Table 22.

[0082]

[Table 22]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (4) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy | 13. 2 | 14. 6 | 20. 4 |
| (5) (Ca _{0.7} Sr _{0.3})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy | 8. 00 | 7. 46 | 9. 05 |
| (6) (Ca _{0.5} Sr _{0.5})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy | 3. 36 | 3. 08 | 測定限界 |

[0083]Change a ratio, respectively, prepare the strontium carbonate and calcium carbonate of a special grade chemical, and alumina is added to the sample, adding europium 0.5 mol % as an activator, and adding neodymium 0.5 mol % as a coactivator furthermore, -- furthermore -- as other coactivators -- holmium -- 0.5-mol % -- what was added -- 11- (7) - (9) It carries out and is shown in Table 23.

[0084]

[Table 23]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (7) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho | 13. 9 | 15. 3 | 21. 4 |
| (8) (Ca _{0.7} Sr _{0.3})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho | 8. 25 | 7. 81 | 9. 95 |
| (9) (Ca _{0.5} Sr _{0.5})Al ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho | 2. 91 | 2. 62 | 3. 85 |

[0085]Even if it is a case where the europium was added as an activator and a metallic element (M) adds two or more coactivators from these measurement results using two or more metallic elements (M) which consist of calcium and strontium, It has checked excellently compared with CaSrS:Bi including the luminosity after 10 minutes.

The result of having investigated the resistance to humidity of the phosphorescent materials obtained by example 12. resistance-to-humidity examination this invention was shown in Table 24.

[0086]In this investigation, two or more fluorescent substance samples were neglected for 500 hours in 40 ** and the constant temperature/humidity chamber whose humidity was controlled to RH 95%, and the luminance change before and behind that was measured. Neither of the

fluorescent substances of the presentations is almost influenced to humidity, but a table shows that it is stable.

[0087]

[Table 24]

| 試 料 | 試 験 前 | 試 験 後 |
|--|-------|-------|
| SrAl_2O_4 : Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 01 |
| CaAl_2O_4 : Eu, Nd (Eu:0.5mol% Nd:0.5mol%) | 1. 0 | 0. 99 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 00 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 0. 99 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 02 |

[0088]The result of having done the radiationproofing test of the phosphorescent materials obtained by example 13. lightfastness test—result this invention was shown in Table 25 as compared with the result of a zinc sulfide system fluorescent substance. This examination was put in in the transparent container which controlled the humidity of a sample to saturated humidity according to JIS, and measured Mitsuteru putting and a subsequent luminance change in a 30-cm position under the mercury-vapor lamp of 300W for 3 hours, 6 hours, and 12 hours.

[0089]A table shows that it is very stable as compared with the conventional zinc sulfide system fluorescent substance.

[0090]

[Table 25]

| 試 料 | 試験前 | 3時間後 | 6時間後 | 12時間後 |
|--|------|-------|-------|-------|
| Std. $\text{ZnS}:\text{Cu}$ | 1. 0 | 0. 91 | 0. 82 | 0. 52 |
| SrAl_2O_4 : Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 01 | 1. 00 | 1. 01 |
| CaAl_2O_4 : Eu, Nd (Eu:0.5mol% Nd:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 00 | 1. 01 | 1. 00 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 00 | 0. 99 | 1. 00 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 01 | 1. 01 | 1. 01 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu, Dy (Eu:0.5mol% Dy:0.5mol%) | 1. 0 | 1. 00 | 1. 00 | 0. 99 |

[0091]Although the phosphorescent materials by such this invention can also be used being able to apply to the surface of various products, they can also be used being able to mix in a plastic, rubber, or glass. If it uses for the use of the dial face of a ** replaced with sulfide system phosphorescent materials currently used from the former, for example, various meters, and night

train clock, a safety panel, etc., it will become the extremely outstanding thing from the prolonged high-intensity persistence characteristic.

[0092]In addition to having the high-intensity long afterglow characteristic of having excelled extremely, this fluorescent substance is chemically stable from being oxide stock, and, in addition to the conventional use, can newly consider the following uses from the point of excelling in lightfastness.

The display of a vehicle : An airplane, a ship, a car, a bicycle, a key, or the display:road traffic sign of a keyhole sign, Annunciators, such as a lane display, a display in a guardrail, a buoy for fishings, and a mountain path, The annunciator from a gate to the door, the display of the display outdoors to a helmet : The display of a signboard, a building, etc., keyhole display indoor display [of a car]: -- switches stationery [of electrical appliances]: -- pens and pencils, noctilucence ink, a map, and a table-of-constellations toy:jigsaw puzzle -- substitution of the isotope used for the special back light discharge tube for the ball (it uses for clock etc.) liquid crystals for use:sports [0093]

[Effect of the Invention]As explained above, this invention relates to a completely different new phosphorescent-materials material from the sulfide system fluorescent substance known from the former.

Even if compared with a commercial sulfide system fluorescent substance, it has a high-intensity persistence characteristic, is chemically stable from being oxide stock, and excels in lightfastness far for a long time.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is the graph which showed the result of having analyzed the crystal structure of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ fluorescent substance by XRD.

[Drawing 2]It is the graph which showed the emission spectrum after the excitation spectrum of a $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ fluorescent substance and 30 minutes after a stimulus stop pass.

[Drawing 3]It is the graph which showed the result of having compared the persistence characteristic of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ fluorescent substance with the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance.

[Drawing 4]It is the graph which showed the thermoluminescence characteristic of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ fluorescent substance.

[Drawing 5]It is the graph which showed the result of having compared the persistence characteristic of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance with the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance.

[Drawing 6]It is the graph which showed the thermoluminescence characteristic of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance.

[Drawing 7]It is the graph which showed the thermoluminescence characteristic of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Nd fluorescent substance.

[Drawing 8]It is the graph which showed the result of having analyzed the crystal structure of the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ system fluorescent substance by XRD.

[Drawing 9]It is the graph which showed the thermoluminescence characteristic of the fluorescent substance using neodium or samarium as a coactivator among $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ system fluorescent substances.

[Drawing 10]It is the graph which showed the thermoluminescence characteristic of the fluorescent substance using dysprosium or thorium as a coactivator among $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ system fluorescent substances.

[Drawing 11]It is the graph which showed the emission spectrum after 5 minutes after a stimulus stop of a $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ system fluorescent substance pass.

[Drawing 12]It is the graph which showed the result of having compared the persistence characteristic of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Sm fluorescent substance and $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, and Nd fluorescent substance with the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance.

[Drawing 13]It is the graph which showed the emission spectrum after the excitation spectrum of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Nd fluorescent substance and 30 minutes after a stimulus stop pass.

[Drawing 14]It is the graph which showed the emission spectrum after the excitation spectrum of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Sm fluorescent substance and 30 minutes after a stimulus stop pass.

[Drawing 15]It is the graph which showed the emission spectrum of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance.

[Drawing 16] It is a graph [the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance and the CaSrS:Bi fluorescent substance / persistence characteristic / of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance].

[Drawing 17] It is a graph [the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance / persistence characteristic / of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance].

[Drawing 18] It is a graph [the persistence characteristic of the Zn:S fluorescent substance / persistence characteristic / of $\text{Sr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{aluminum}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ and Dy fluorescent substance].

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-324186

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 K 11/64 | C P M | 9280-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

| | |
|--|--|
| (21) 出願番号 特願平7-133541 (62) 分割の表示 特願平6-4984の分割 (22) 出願日 平成6年(1994)1月21日 | (71) 出願人 390031808 根本特殊化学株式会社 東京都杉並区上荻1丁目15番1号 丸三ビル内 (72) 発明者 村山 義彦 東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 (72) 発明者 竹内 信義 東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 (74) 代理人 井理士 黒田 博道 (外3名) |
|--|--|

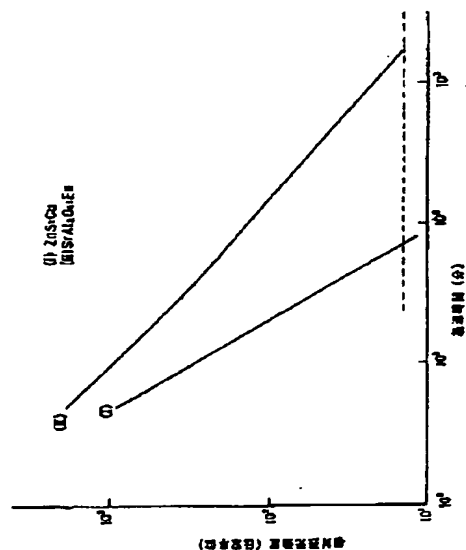
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄光性蛍光体

(57) 【要約】

【目的】 長時間の残光特性を有し、化学的にも安定であり、かつ長期間に渡る耐光性に優れる。

【構成】 MAI_2O_4 で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にし、これに賦活剤としてユウロビウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加し、更に共賦活剤としてマンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする蓄光性蛍光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $MA1:O_4$ で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にし、これに賦活剤としてユウロビウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加し、更に共賦活剤としてマンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする蓄光性蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は蓄光性蛍光体、特に屋内外で主に夜間表示用として利用可能な耐光性に優れると共に、極めて長時間の残光特性を有する新規の蓄光性蛍光体に關するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に蛍光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後もかなりの長時間（数10分～数時間）に渡り残光が肉眼で認められるものがあり、これらを通常の蛍光体とは区別して蓄光性蛍光体あるいは燐光体と呼んでいる。

【0003】 この蓄光性蛍光体としては、 $CaS:Bi$ （紫青色発光）、 $CaSrS:Bi$ （青色発光）、 $ZnS:Cu$ （緑色発光）、 $ZnCdS:Cu$ （黄色～橙色発光）等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体も、化学的に不安定であったり、耐光性に劣るなど実用面での問題点が多い。現在市場でもっぱら用いられる硫化亜鉛系蓄光性蛍光体（ $ZnS:Cu$ ）も、特に湿気が存在すると紫外線により光分解して黒変したり輝度低下するため、屋外で直接日光に曝されるような用途での使用は困難であり、夜光時計や避難誘導標識、屋内の夜間表示等その用途は限定されていた。

【0004】 またこの硫化亜鉛系蛍光体を夜光時計に用いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であり、実用的には、蛍光体に放射性物質を添加しそのエネルギーで刺激して常時発光する自発光性の夜光塗料を用いざるを得ないのが現状であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者は、前述のごとき現状に鑑み、市販の硫化物系蛍光体に比べて遙かに長時間の残光特性を有し、更には化学的にも安定であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる蓄光性蛍光体の提供を目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従来から知られている硫化物系蛍光体とは全く異なる新規の蓄光性蛍光体材料としてユウロビウム等を賦活したアルカリ土類金属のアル

ミン酸塩に着目し、種々の実験を行った結果、この蓄光性蛍光体材料が、市販の硫化物系蛍光体に比べて遙かに長時間の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れることが確認でき、従来の問題点がことごとく解消でき、放射能を含有しなくとも1晩中視認可能な夜光塗料あるいは顔料として、様々な用途に適用可能な長残光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となることが明らかとなったものである。

10 【0007】 前述したような蓄光性蛍光体として、請求項1記載のものは、 $MA1:O_4$ で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にし、これに賦活剤としてユウロビウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加し、更に共賦活剤としてマンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする。

20 【0008】 またこれらの蓄光性蛍光体の合成に際しては、フラックスとしてたとえば硼酸を1～10重量%の範囲で添加することができる。ここで添加量が、1重量%以下であるとフラックス効果がなくなるし、10重量%を越えると固化し、その後の粉碎、分級作業が困難となる。

【0009】

【実施例】 以下、 $MA1:O_4$ で表される本発明の実施例を、金属元素（M）の種類、賦活剤としてのユウロビウムの濃度あるいは共賦活剤の種類及び濃度を種々変更した場合について、順次説明する。最初に金属元素（M）としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体について、実施例1として説明する。

実施例1. $SrAl_2O_4:Eu$ 蛍光体の合成とその特性

試料1-（1）

30 試薬特級の炭酸ストロンチウム146.1 g（0.99モル）およびアルミナ102 g（1モル）に賦活剤としてユウロビウムを酸化ユウロビウム（ Eu_2O_3 ）で1.76 g（0.005モル）添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5 g（0.08モル）添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス（97:3）気流中（流量：0.1リットル毎分）で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料1-（1）とした。

40 【0010】 図1には、合成された蛍光体の結晶構造をXRD（X線回折）により解析した結果を示した。回折ピークの特長から得られた蛍光体は $SrAl_2O_4$ のスピネル構造を有することが明らかとなった。図2には本発

(3)

特開平7-324186

3

光体の励起スペクトル及び刺激停止後の残光の発光スペクトルを示した。

【0011】図から、発光スペクトルのピーク波長が約520nmの緑色の発光であることが明らかとなった。次にこのSrAl₂O₄:Eu蛍光体の残光特性を市販品で緑色に発光するZnS:Cu蓄光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS、発光ピーク波長:530nm)の残光特性と比較して測定した結果を、図3および表2に示した。

【0012】残光特性の測定は、蛍光体粉末0.05gを内径8mmのアルミ製試料皿に秤取り(試料厚さ:0.1g/cm²)、約15時間暗中に保管して残光を消去した後、D₆₅標準光源により200ルクスの明るさで10分間刺激し、その後の残光を光電子増倍管を用いた輝度測定装置で計測したものである。図3から明らかなように、本発明によるSrAl₂O₄:Eu蛍光体の残光は極めて大きくその減衰もゆるやかであり、経過時間とともにZnS:Cu蓄光性蛍光体との残光強度差が大きくなることから分かる。また図中に、肉眼で充分に認識可能な発光強度のレベル(約0.3mCd/m²の輝度に相当)を破線で示したが、このSrAl₂O₄:Eu蛍光体の残光特性から約24時間後でもその残光が認識可能であると推定される。実際に刺激後15時間経過したこのSrAl₂O₄:Eu蛍光体を肉眼で観察したところその残光を充分に確認することができた。

10

20

*

*【0013】また表2中の試料1-(1)には、刺激停止後10分、30分および100分後の残光強度をZnS:Cu蓄光性蛍光体の強度に対する相対値で示した。この表から本発明によるSrAl₂O₄:Eu蛍光体の残光強度は10分後でZnS:Cu蓄光性蛍光体の2.9倍であり100分後では17倍であることが分かる。さらに本発明によるSrAl₂O₄:Eu蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)をTLDリーダー(KYOKKO TLD-2000システム)を用いて調査した結果を図4に示した。図から本蛍光体の熱発光は約40℃、90℃、130℃の3つのグローピークからなり約130℃のピークがメイングローピークであることが分かる。図中の破線で示したZnS:Cu蓄光性蛍光体のメイングローピークが約40℃であることに照らして、本発明によるSrAl₂O₄:Eu蛍光体の50℃以上の高温に相当する深い捕獲単位が残光の安定性を大きくし、長時間にわたる蓄光特性に寄与していると考えられる。

【0014】試料1-(2)~(7)

次に前述と同様の方法で、ユウロピウムの濃度を変化させた表1で表した配合比のSrAl₂O₄:Eu蛍光体試料(試料1-(2)~(7))を調整した。

【0015】

【表1】

| 試料 | 原料配合比 | | |
|---------|-----------|-------|-----------|
| | 炭酸ストロンチウム | 珪酸 | ユウロピウム |
| 試料1-(2) | 0.9999モル | 1.0モル | 0.00001モル |
| (3) | 0.9999 | 1.0 | 0.00005 |
| (4) | 0.995 | 1.0 | 0.0025 |
| (5) | 0.97 | 1.0 | 0.015 |
| (6) | 0.80 | 1.0 | 0.05 |
| (7) | 0.80 | 1.0 | 0.1 |

【0016】この試料1-(2)~(7)の残光特性を調査した結果を、1-(1)の残光特性を調査した結果と共に、表2中に示した。この表2から、Euの添加量が0.0025~0.05モルの範囲であると、10分後の輝度を含めてZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも残光特性に優れていることがわかる。ただEuの添加量が0.00001モルの場合、あるいは0.1モルの場合であっても、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることもわかる。

40

【0017】またEuが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Euを0.1モル(10モル%)以上にすることにより意味がないこととなる。逆に、残光特性から判断す

50

ると、Euが0.00001モル(0.001モル%)から0.00005モル(0.005モル%)の間では、10分後輝度でZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも輝度で劣るものの、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度が得られることから、賦活剤として用いるEuの添加効果が明らかである。

【0018】更に、SrAl₂O₄:Eu蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び2.5参照)。

【0019】

【表2】

(4)

特開平7-324186

5

6

| 試料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|-------------|---------|---------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 試料 1-(1) | 2.90 | 5.61 | 17.0 |
| (2) | 0.41 | 1.20 | 3.10 |
| (3) | 0.56 | 1.50 | 4.80 |
| (4) | 2.40 | 4.60 | 13.6 |
| (5) | 3.01 | 7.04 | 18.2 |
| (6) | 1.10 | 2.70 | 10.3 |
| (7) | 0.32 | 1.11 | 3.02 |

【0020】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、更に共賦活剤としてジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例2として説明する。

実施例2. SrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体の合成とその特性

試料 2-(1)

試薬特級の炭酸ストロンチウム144.6 g (0.98モル) およびアルミナ102 g (1モル) に賦活剤としてユウロピウムを酸化ユウロピウム(Eu₂O₃)で1.76 g (0.005モル)、更に共賦活剤としてジスプロシウムを酸化ジスプロシウム(Dy₂O₃)で1.87 g (0.005モル) 添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5 g (0.08モル) 添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したもの

を蛍光体試料 2-(1)とした。
【0021】この蛍光体の残光特性を前述と同様の方法で調査した結果を図5および表4の試料 2-(1)に示した。図5から明らかなように、本発明によるSrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体の残光輝度、特にその残光初期時の輝度はZnS:Cu 蓄光性蛍光体と比較して極めて高く、またその減衰の時定数も大きいことから、画期的*

*な高輝度蓄光性蛍光体であることが分かる。図中に示した視認可能な残光強度レベルとこのSrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体の残光特性から約16時間後でもその発光を識別可能である。

【0022】表4には、刺激後10分、30分、100分後の残光強度をZnS:Cu 蓄光性蛍光体の強度に対する相対値で示しているが、表から本発明によるSrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体の残光輝度は10分後でZnS:Cu 蓄光性蛍光体の12.5倍であり100分後では37倍であることが分かる。さらに本発明によるSrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)を調査した結果を図6に示した。図6および図4から、共賦活剤として添加したDyの作用により熱発光のメイングローピーク温度が130℃から90℃に変化したことが分かる。この90℃の温度に相当する捕獲単位からの大きな発光が、SrAl₂O₄:Eu 蛍光体と比較して、その残光初期時に高い輝度を示す原因と考えられる。

【0023】試料 2-(2)~(7)

次に前述と同様の方法で、ジスプロシウムの濃度を変化させた表3で表した配合比のSrAl₂O₄:Eu, Dy 蛍光体試料(試料 2-(2)~(7))を調整した。

【0024】

【表3】

| 試料 | 原料配合比 | | | |
|----------|------------|--------|----------|------------|
| | 炭酸ストロンチウム | アルミナ | ユウロピウム | ジスプロシウム |
| 試料 2-(2) | 0.98998 t% | 1.1 t% | 0.005 t% | 0.00016 t% |
| (3) | 0.9899 | 1.0 | 0.005 | 0.00005 |
| (4) | 0.985 | 1.0 | 0.005 | 0.0025 |
| (5) | 0.94 | 1.0 | 0.005 | 0.025 |
| (6) | 0.92 | 1.0 | 0.005 | 0.055 |
| (7) | 0.79 | 1.0 | 0.005 | 0.10 |

【0025】この試料 2-(2)~(7)の残光特性を調査した結果を、2-(1)の残光特性を調査した結果と共

に、表4に示した。この表4から、共賦活剤としてのDyの添加量は、10分後輝度を含めてZnS:Cu 蓄光

(5)

特開平7-324186

7

8

性蛍光体よりもはるかに優れていることを基準とすると、0.0025~0.05モルが最適であることがわかる。ただしYの添加量が0.0001モルの場合であっても、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることから、賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びDyの添加効果が明らかである。またDyが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Dyを0.1モル(1*

*0モル%)以上にするに余り意味がないこととなる。

[0026]なお、SrAl₂O₄:Eu、Dy蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

[0027]

[表4]

| 試料 | 10分後輝度 | 30分後輝度 | 100分後輝度 |
|-------------|--------|--------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 試料2-(1) | 12.5 | 19.6 | 37.0 |
| (2) | 0.943 | 1.57 | 2.00 |
| (3) | 1.5 | 1.7 | 2.1 |
| (4) | 11.7 | 17.3 | 22.1 |
| (5) | 20.4 | 28.8 | 40.2 |
| (6) | 18.6 | 26.3 | 36.4 |
| (7) | 1.95 | 2.66 | 3.30 |

[0028]次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、更に共賦活剤としてネオジウムを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例3として説明する。

実施例3. SrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体の合成とその特性

※試料3-(1)~(7)

前述と同様の方法で、ネオジウムの濃度を变化させた表5で示した配合比のSrAl₂O₄:Eu、Nd系蛍光体試料(試料3-(1)~(7))を調整した。

[0029]

[表5]

| 試料 | 原料配合比 | | | |
|---------|-----------|-------|---------|-----------|
| | 炭酸ストロンチウム | アルミナ | ユウロピウム | ネオジウム |
| 試料3-(1) | 0.9999モル | 1.0モル | 0.005モル | 0.00001モル |
| (2) | 0.9999 | 1.0 | 0.005 | 0.00005 |
| (3) | 0.985 | 1.0 | 0.005 | 0.0025 |
| (4) | 0.980 | 1.0 | 0.005 | 0.005 |
| (5) | 0.94 | 1.0 | 0.005 | 0.025 |
| (6) | 0.92 | 1.0 | 0.005 | 0.035 |
| (7) | 0.78 | 1.0 | 0.005 | 0.10 |

[0030]これらの試料3-(1)~(7)の残光特性を調査した結果を、表6に示した。

[0031]

40 [表6]

| 試料 | 10分後輝度 | 30分後輝度 | 100分後輝度 |
|-------------|--------|--------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 試料3-(1) | 0.71 | 0.91 | 1.12 |
| (2) | 0.73 | 1.02 | 1.25 |
| (3) | 8.20 | 8.50 | 11.14 |
| (4) | 9.05 | 11.75 | 14.29 |
| (5) | 9.01 | 11.55 | 13.98 |
| (6) | 8.50 | 10.21 | 11.96 |
| (7) | 2.35 | 2.54 | 2.86 |

【0032】この表6から、共賦活剤としてのNdの添加量が0.0025~0.10モルの範囲であると、10分後の輝度を含めてZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも残光特性に優れていることがわかる。ただNdの添加量が0.00001モルの場合であっても、刺激停止後60分程度を経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることから、賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びNdの添加効果が明らかである。またNdが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Ndを0.1モル(10モル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。

【0033】なお、SrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。さらに本発明によるSrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)を、試料3-(4)について調査した結果を図7に示した。図から共賦活剤としてNdを添加した蛍光体の熱発光のメイングローブピーク温度は約50℃であることが分かる。

【0034】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、更に共賦活剤として、ランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガ、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の

蓄光性蛍光体について、実施例4として説明する。

【0035】またここで、賦活剤及び各共賦活剤については、ユーロピウム及びネオジウムあるいはジスプロシウムを用いた場合の例から、金属元素(M)に対して各々0.005モル程度添加した場合に高い残光輝度が得られることを考慮して、賦活剤のEu濃度0.5モル%(0.005モル)、共賦活剤の濃度0.5モル%(0.005モル)の試料についてのみ例示した。

実施例4. SrAl₂O₄:Eu系蛍光体におけるその他の共賦活剤の効果

既述の方法で、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガ、スズ、ビスマスを添加した蛍光体試料についてその残光特性を調査した結果を表7に示した。

【0036】この表7から明らかなように、標準として用いた市販のZnS:Cu蛍光体の残光特性と比較して、いずれのSrAl₂O₄:Eu系蛍光体試料も、刺激停止後30分乃至100分以上の長時間を経過すると残光特性が向上するので、充分実用レベルにあることが分かる。なお、SrAl₂O₄:Eu系蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

【0037】

【表7】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| ZnS:Cu Std. | 1. 0 0 | 1. 0 0 | 1. 0 0 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, La | 0. 3 3 | 0. 7 4 | 1. 1 4 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Ce | 0. 4 6 | 0. 9 3 | 1. 3 5 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Pr | 1. 2 4 | 2. 6 3 | 7. 5 1 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sm | 3. 4 0 | 4. 8 2 | 9. 0 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Gd | 0. 5 1 | 1. 3 0 | 2. 2 7 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Tb | 1. 4 6 | 2. 8 1 | 7. 5 4 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Ho | 1. 0 6 | 2. 0 9 | 6. 2 9 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Er | 0. 6 3 | 1. 4 3 | 3. 1 8 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Tm | 0. 8 1 | 1. 5 3 | 3. 2 8 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Yb | 0. 6 1 | 1. 2 8 | 2. 9 9 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Lu | 0. 4 9 | 1. 0 1 | 3. 4 0 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Mn | 0. 8 1 | 1. 8 6 | 5. 5 7 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sn | 1. 9 3 | 3. 6 1 | 7. 9 2 |
| SrAl ₂ O ₄ :Eu, Bi | 0. 7 2 | 1. 7 7 | 5. 5 5 |

【0038】次に金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体、及び金属元素としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つの元素を用いた場合を、実施例5として説明する。

実施例5. CaAl₂O₄:Eu系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試験特級の高純度カルシウムおよびアルミナに賦活剤としてユウロピウムを酸化ユウロピウム(Eu₂O₃)として加えただけのもの、これに共賦活剤として、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれぞれその酸化物で添加したものに対して、更にフラックスとしてたとえば硝酸を5g(0.08モル)添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0. 50

1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料5-(1)~(42)とした。

【0039】なおここで得られた試料5-(2)のXRD解析の結果を図8に示した。図からこの蛍光体は、単斜晶系のCaAl₂O₄結晶からなることが明らかとなった。次に、代表例として共賦活剤にネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、トリウムを用いた試料5-(10)、5-(16)、5-(22)及び5-(28)について、その熱発光特性(グローカーブ)を調査した結果を図9及び図10に示した。いずれも50℃以上の高温域にグローブークがあることから、これらの蛍光体が長い残光特性を有することが示唆されている。さらに試料についてその残光の発光スペクトルを測定したところ、図11で示したようにいずれの蛍光体もその発光ピーク波長は約442nmの青色発光であった。

【0040】そこで従来から市販されている青色発光の蓄光性蛍光体のCaSrS:Bi(商品名BA-S:根本特殊化学(株)製 発光波長454nm)を標準としてそれぞれの残光特性を相対的に比較調査した結果を表8乃至表13に示した。表8からCaAl₂O₄:Eu蛍光体については、Euが0.005モル(0.5モル

(8)

特開平7-324186

13

14

%) の場合、残光初期時の輝度は低いものの100分後で市販標準品とほぼ同等に近い輝度が得られるものがあり、更に表9乃至表13に示すように、共賦活剤を添加することにより大きく増感され、いずれの共賦活剤を用いても充分実用性の高い蛍光体を得ることができた。特にNd、SmおよびTmについてはその添加効果が極めて大きく市販品より一桁以上明るい超高輝度の青色発光の蓄光性蛍光体を得られることが明かであり画期的な蛍光体といえる。図12にはこのNd、SmおよびTmを共賦活するこ*

*とにより得られた高輝度蛍光体の長時間に亘る残光特性を調査した結果を示した。

【0041】なお、詳細には金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体として、5-(1)~(6)に示した蓄光性蛍光体の残光特性について表8に示した。

【0042】

【表8】

| 試料 | 10分後輝度 | 30分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|--------|--------|---------|
| Std. CaSrS:Bl | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 5-(1) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 0.001%) | 0.18 | 0.18 | 0.14 |
| (2) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 0.01%) | 0.21 | 0.18 | 0.17 |
| (3) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 0.1%) | 0.25 | 0.27 | 0.35 |
| (4) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 0.5%) | 0.41 | 0.60 | 0.90 |
| (5) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 2.5%) | 0.37 | 0.45 | 0.65 |
| (6) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Eu: 10%) | 0.25 | 0.28 | 0.39 |

【0043】また金属元素(M)としてカルシウムを用

※した。

い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤として

【0044】

ネオジウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-

30

【表9】

(7)~(12)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表9に示※

| 試料 | 10分後輝度 | 30分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|--------|--------|---------|
| Std. CaSrS:Bl | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| (7) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.001%) | 0.53 | 0.78 | 1.01 |
| (8) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.01%) | 1.05 | 1.53 | 2.60 |
| (9) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.1%) | 8.68 | 11.8 | 20.3 |
| (10) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:0.5%) | 9.87 | 14.0 | 25.0 |
| (11) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:2.5%) | 3.18 | 4.51 | 8.05 |
| (12) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ (Eu:0.5% Nd:10%) | 0.84 | 1.18 | 2.02 |

【0045】更に金属元素(M)としてカルシウムを用

サマリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(1

い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤として

50

3)~(18)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表10に示

(9)

特開平7-324186

15

16

した。

【0046】

* 【表10】

*

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| (13) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:0.001wt%) | 0.71 | 0.98 | 1.23 |
| (14) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:0.01wt%) | 0.94 | 1.43 | 2.55 |
| (16) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:0.1wt%) | 4.21 | 6.32 | 11.30 |
| (16) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:0.5wt%) | 4.61 | 7.00 | 12.5 |
| (17) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:2.5wt%) | 2.14 | 3.25 | 5.80 |
| (18) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sm}$ (Eu:0.5wt% Sm:10wt%) | 0.83 | 0.98 | 1.71 |

【0047】また金属元素(M)としてカルシウムを用 20%に示した。

い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤として 【0048】

ジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5 【表11】

—(19)~(24)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表11※

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| (19) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:0.001wt%) | 0.30 | 0.24 | 0.20 |
| (20) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:0.01wt%) | 0.41 | 0.39 | 0.35 |
| (21) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:0.1wt%) | 0.52 | 0.60 | 0.76 |
| (22) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:0.5wt%) | 0.76 | 0.90 | 1.25 |
| (23) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:2.5wt%) | 0.84 | 1.18 | 1.76 |
| (24) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ (Eu:0.5wt% Dy:10wt%) | 0.50 | 0.58 | 0.78 |

【0049】また金属元素(M)としてカルシウムを用 いた。

い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤として 【0050】

ツリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5—(25) 【表12】

~(30)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表12に示し

(10)

特開平7-324186

17

18

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSr3:Bi | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (25) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:0.001 \pm 0.1%) | 1.04 | 1.36 | 1.81 |
| (26) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:0.01 \pm 0.1%) | 2.09 | 2.85 | 3.75 |
| (27) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:0.1 \pm 0.1%) | 4.89 | 5.78 | 8.70 |
| (28) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:0.5 \pm 0.1%) | 6.55 | 9.04 | 18.6 |
| (29) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:2.5 \pm 0.1%) | 0.634 | 1.19 | 2.68 |
| (30) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Tm}$ (Eu:0.5 \pm 1% Tm:10 \pm 0.1%) | 0.151 | 0.358 | 0.755 |

【0051】なお金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユーロビウムを用い、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(31)~(42)に示した蓄光性蛍光体の残光特性をまとめて表13に示

した。

【0052】なおこの5-(31)~(42)に示した蓄光性蛍光体では、賦活剤としてのユーロビウム及び他の共賦活剤は共に、0.5モル%づつ添加したものである。

【0053】

〔表13〕

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| (31) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Lu}$ (Eu:0.5モル% Lu:0.5モル%) | 0.52 | 0.67 | 0.81 |
| (32) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Ce}$ (Eu:0.5モル% Ce:0.5モル%) | 0.84 | 1.23 | 1.96 |
| (33) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Pr}$ (Eu:0.5モル% Pr:0.5モル%) | 0.58 | 0.82 | 1.13 |
| (34) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Gd}$ (Eu:0.5モル% Gd:0.5モル%) | 0.66 | 0.91 | 1.26 |
| (35) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Tb}$ (Eu:0.5モル% Tb:0.5モル%) | 0.84 | 1.31 | 2.08 |
| (36) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Ho}$ (Eu:0.5モル% Ho:0.5モル%) | 0.98 | 1.33 | 2.39 |
| (37) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Er}$ (Eu:0.5モル% Er:0.5モル%) | 0.58 | 0.76 | 0.98 |
| (38) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Yb}$ (Eu:0.5モル% Yb:0.5モル%) | 0.70 | 0.91 | 1.28 |
| (39) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Lu}$ (Eu:0.5モル% Lu:0.5モル%) | 0.68 | 0.90 | 1.24 |
| (40) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Mn}$ (Eu:0.5モル% Mn:0.5モル%) | 0.31 | 0.42 | 0.58 |
| (41) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Sn}$ (Eu:0.5モル% Sn:0.5モル%) | 0.45 | 0.58 | 0.73 |
| (42) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Bi}$ (Eu:0.5モル% Bi:0.5モル%) | 0.25 | 0.33 | 0.48 |

【0054】次に金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤としてネオジウムを用いるものの、同時に他の共賦活剤も添加した場合を実施例6として説明する。

実施例6. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤としてユウロピウムを酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)として加え、これに共賦活剤としてネオジウムを加えたもの、及び、更に他の共賦活剤として、ネオジウム以外のランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガ

酸を5g(0.08モル)添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料6-(1)~(43)とした。

【0055】ここでは、まず最初に、Eu:0.5モル%、Nd:0.5モル%、他の共賦活剤:0.5モル%として、各種蛍光体試料を調整して、10分後輝度、30分後輝度及び100分後輝度を測定した。その結果を、6-(1)~(15)として、表14に示す。

【0056】

【表14】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| 6- (1) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,La | 20. 6 | 23. 2 | 29. 5 |
| (2) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ce | 12. 7 | 17. 5 | 26. 9 |
| (3) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Pr | 13. 3 | 18. 1 | 27. 7 |
| (4) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Sm | 8. 20 | 12. 6 | 22. 6 |
| (5) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd | 16. 7 | 21. 3 | 33. 5 |
| (6) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Tb | 13. 8 | 17. 2 | 25. 5 |
| (7) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy | 14. 8 | 18. 9 | 30. 8 |
| (8) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho | 16. 5 | 21. 6 | 34. 3 |
| (9) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er | 15. 9 | 21. 0 | 33. 8 |
| (10) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Tm | 4. 17 | 6. 69 | 13. 4 |
| (11) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Yb | 11. 0 | 16. 9 | 27. 9 |
| (12) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Lu | 10. 2 | 15. 2 | 25. 2 |
| (13) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Mn | 6. 45 | 8. 01 | 11. 9 |
| (14) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Sn | 11. 4 | 14. 1 | 21. 2 |
| (15) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Bi | 10. 6 | 13. 5 | 21. 4 |

【0057】この測定結果から、ネオジウムと共に添加する共賦活剤の中で、残光輝度が特に優れるものとしては、ランタン、ジスプロシウム、ガドリニウム、ホルミウム、エルビウム等であることが確認された。そこで次に、Eu:0.5モル%、Nd:0.5モル%とした上で、ランタンの濃度を、0.1モル%から10モル%に変えて実験を行った。その結果を、8-(16)~(21)として、表15に示す。

【0058】

【表15】

(13)

特開平7-324186

23

24

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| (16) CaAl_2O_4 :Eu,Nd Eu:0.5% Nd:0.5% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (17) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:0.1% | 14. 1 | 18. 2 | 29. 3 |
| (18) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:0.3% | 15. 5 | 18. 9 | 28. 5 |
| (1) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:0.5% | 20. 6 | 23. 2 | 29. 5 |
| (19) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:1.0% | 1. 42 | 1. 05 | 0. 858 |
| (20) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:2.0% | 測定限界 | | |
| (21) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,La Eu:0.5% Nd:0.5% La:10 % | 測定限界 | | |

【0059】Eu:0.5 モル%, Nd:0.5 モル%とし *7)として、表16に示す。
 た上で、ジスプロシウムの濃度を、0.1 モル%から10モ 【0060】
 ル%に変えて実験を行った。その結果を、6-(22)~(2* 【表16】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|---|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| (22) CaAl_2O_4 :Eu,Nd Eu:0.5% Nd:0.5% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (23) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:0.1% | 4. 32 | 6. 76 | 12. 0 |
| (24) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:0.3% | 8. 91 | 14. 0 | 24. 2 |
| (7) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:0.5% | 14. 8 | 18. 9 | 30. 8 |
| (25) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:1.0% | 12. 1 | 18. 3 | 27. 8 |
| (26) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:2.0% | 7. 49 | 10. 3 | 16. 0 |
| (27) CaAl_2O_4 :Eu,Nd,Dy Eu:0.5% Nd:0.5% Dy:10 % | 1. 84 | 1. 29 | 0. 998 |

【0061】Eu:0.5 モル%, Nd:0.5 モル%とし として、表17に示す。
 た上で、ガドリニウムの濃度を、0.1 モル%から10モ 【0062】
 %に変えて実験を行った。その結果を、6-(28)~(32) 【表17】

(14)

特開平7-324186

25

26

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (28) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Gd:0.1モル% | 11. 8 | 17. 4 | 30. 0 |
| (29) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.6モル% Gd:0.3モル% | 12. 7 | 17. 8 | 29. 8 |
| (5) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Gd:0.5モル% | 16. 7 | 21. 3 | 33. 5 |
| (30) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Gd:1.0モル% | 10. 8 | 15. 7 | 26. 5 |
| (31) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Gd:2.0モル% | 18. 0 | 21. 7 | 29. 5 |
| (32) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Gd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Gd:10モル% | 1. 01 | 0. 764 | 0. 590 |

【0063】Eu:0.5モル%、Nd:0.5モル%とし *して、表18に示す。
 た上で、ホルミウムの濃度を、0.1モル%から10モル% 【0064】
 に変えて実験を行った。その結果を、6-(33)~(37)と* 【表18】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (33) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:0.1モル% | 10. 4 | 14. 4 | 25. 3 |
| (34) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:0.3モル% | 12. 0 | 16. 2 | 27. 0 |
| (8) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:0.5モル% | 16. 5 | 21. 6 | 34. 3 |
| (35) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:1.0モル% | 13. 4 | 16. 9 | 28. 3 |
| (36) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:2.0モル% | 13. 3 | 16. 0 | 23. 5 |
| (37) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:0.5モル% Nd:0.5モル% Ho:10モル% | 1. 20 | 0. 914 | 0. 782 |

【0065】Eu:0.5モル%、Nd:0.5モル%とし *して、表19に示す。
 た上で、エルビウムの濃度を、0.1モル%から5モル% 【0066】
 に変えて実験を行った。その結果を、6-(38)~(43)と* 【表19】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5% Nd:0.5% | 9.87 | 14.0 | 25.0 |
| (38) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:0.1% | 10.7 | 15.1 | 27.0 |
| (39) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:0.3% | 10.3 | 14.0 | 24.0 |
| (9) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:0.5% | 15.9 | 21.0 | 33.8 |
| (40) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:1.0% | 16.4 | 21.1 | 32.3 |
| (41) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:2.0% | 17.3 | 21.7 | 30.8 |
| (42) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:3.0% | 20.1 | 21.3 | 28.5 |
| (43) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:0.5% Nd:0.5% Er:5.0% | 17.5 | 17.8 | 22.0 |

【0067】このような測定結果から、共賦活剤を複数種混合すると、残光輝度が向上するものがあることが確認された。また更に、その場合、Eu:0.5モル%、Nd:0.5モル%とした上で、他の共賦活剤も0.5モル%程度添加した場合が、最も優れた残光特性を示すことも確認された。次に金属元素(M)としてバリウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、更に共賦活剤としてネオジウムあるいはサマリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例7として説明する。

実施例7. BaAl₂O₄:Eu系蛍光体

ここでは、Euを0.5モル%添加した上で、更にNdあるいはSmを各々0.5モル%添加したものを、7-(1)、(2)として示す。

【0068】また図13には本蛍光体のうち、共賦活剤*

*としてネオジウムを用いたものの、励起スペクトル及び刺激停止後30分を経過した後の残光の発光スペクトルを示した。更に図14には、共賦活剤としてサマリウムを用いたものの、励起スペクトル及び刺激停止後30分を経過した後の残光の発光スペクトルを示した。

【0069】発光スペクトルのピーク波長はいずれも約500nmで緑色の発光であることから、表20には、その残光特性を市販品で緑色に発光するZnS:Cu蓄光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS、発光ピーク波長:530nm)と比較して、刺激停止後10分、30分および100分後の残光強度を相対値で示した。

【0070】

【表20】

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. ZnS:Cu | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| BaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd Eu:0.5% Nd:0.5% | 1.23 | 1.14 | 0.885 |
| BaAl ₂ O ₄ :Eu,Sm Eu:0.5% Sm:0.5% | 0.982 | 0.911 | 0.768 |

【0071】この表20から、BaAl₂O₄:Eu, NdはZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも刺激停止後30分程度は残光輝度に優れていることがわかる。またBaAl₂O₄:Eu, SmはZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも若干残光輝度が劣る結果が得られた。しかしながら

Euあるいは他の共賦活剤を添加せず、BaAl₂O₄結晶のみで実験した結果、蛍光及び残光がまったく認められないことが確認されているので、Eu及びNdあるいはSm添加による賦活効果を得られることは明らかである。

【0072】なお、 $Ba_{1-x}Al_2O_4:Eu$ 系蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。次に金属元素(M)として、カルシウムとストロンチウムとの混合物を用いた場合について、実施例8として説明する。

実施例8. $Sr_{1-x}Ca_{1-x}Al_2O_4$ 系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユーロピウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を5g(0.08モル)添加し、既述の方法によりで $Sr_{1-x}Ca_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料を合成した。

【0073】得られた蛍光体の代表特性として $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Al_2O_4:Eu$, Dy 蛍光体(Eu 0.5モル%, Dy 0.5モル%添加)の残光の発光スペクトルを調査した結果を図15に示した。図からSrの一部がCaに置換されるとその発光スペクトルは短波長側にシフトし、 $SrAl_2O_4$ 系蛍光体による発光と $CaAl_2O_4$ 系蛍光体の発光の中間色の残光を得られることが明かとなった。

【0074】次に賦活剤および共賦活剤としてEuおよびDyをそれぞれ0.5モル%添加した $Sr_{1-x}Ca_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図16に示した。この図16からいずれの蛍光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光性蛍光体を得られることが分かる。

【0075】次に金属元素(M)として、ストロンチウムとバリウムとの混合物を用いた場合について、実施例9として説明する。

実施例9. $Sr_{1-x}Ba_{1-x}Al_2O_4$ 系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸バリウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユーロピウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を5g(0.08モル)添加し、既述の方法により $Sr_{1-x}Ba_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料を合成した。

【0076】得られた蛍光体の代表特性としてEuを0.5モル%, Dyを0.5モル%添加して調整したS

$r_{1-x}Ba_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図17に示した。この図17からいずれの蛍光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光性蛍光体を得られることが分かる。

【0077】次に金属元素(M)として、ストロンチウムとマグネシウムとの混合物を用いた場合について、実施例10として説明する。

実施例10. $Sr_{1-x}Mg_{1-x}Al_2O_4$ 系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸マグネシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユーロピウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を5g(0.08モル)添加し、既述の方法により $Sr_{1-x}Mg_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料を合成した。得られた蛍光体の代表特性としてEuを0.5モル%, Dyを0.5モル%添加して調整した $Sr_{1-x}Mg_{1-x}Al_2O_4$ 系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図18に示した。

【0078】この図18から、ストロンチウム/マグネシウムが0.1/0.9の場合を除いて、いずれの蛍光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光性蛍光体を得られることが分かる。次に金属元素(M)として、複数の金属元素を用い、かつ賦活剤としてユーロピウムを用い、更には共賦活剤を2種類用いた場合について、実施例11として説明する。

実施例11. $Ca_{1-x}Sr_{1-x}Al_2O_4:Eu, Nd$, X系蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユーロピウム0.5モル%を、共賦活剤としてネオジウム0.5モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ランタン、ジスプロシウム、ホルミウムの元素のいずれかを0.5モル%添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を5g(0.08モル)添加し、既述の方法によりで $Ca_{1-x}Sr_{1-x}Al_2O_4:Eu, Nd$, X系蛍光体試料11-(1)~(9)を合成し、その残光特性を調査した。

【0079】まず、試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユーロピウム0.5モル%を、共賦活剤としてネオジウム0.5モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ランタンを0.5モル%添加したものを11-(1)~(3)として、表21に示す。

9

(17)

特開平7-324186

31

32

[0080]

* * [表21]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Md | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| 11- (1) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,La | 15. 2 | 17. 1 | 19. 0 |
| (2) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,La | 5. 53 | 4. 96 | 3. 35 |
| (3) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,La | 6. 30 | 3. 08 | 測定限界 |

【0081】また試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロピウム0. 5モル%を、共賦活剤としてネオジウム0. 5モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ジスプロシウムを0. 5※

※モル%添加したものを11-(4)～(6)として、表22に示す。

【0082】
[表22]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Md | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (4) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Dy | 13. 2 | 14. 6 | 20. 4 |
| (5) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Dy | 8. 00 | 7. 46 | 9. 05 |
| (6) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Dy | 3. 36 | 3. 08 | 測定限界 |

【0083】また試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロピウム0. 5モル%を、共賦活剤としてネオジウム0. 5モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ホルミウムを0. 5モル★

★%添加したものを11-(7)～(9)として、表23に示す。

【0084】
[表23]

| 試 料 | 10 分後輝度 | 30 分後輝度 | 100分後輝度 |
|--|---------|---------|---------|
| Std. CaSrS:Bi | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu,Md | 9. 87 | 14. 0 | 25. 0 |
| (7) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Ho | 13. 9 | 15. 3 | 21. 4 |
| (8) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Ho | 8. 25 | 7. 81 | 9. 95 |
| (9) (Ca _{0.9} Sr _{0.1})Al ₂ O ₄ :Eu,Md,Ho | 2. 91 | 2. 62 | 3. 65 |

【0085】これらの測定結果から、金属元素(M)が、カルシウム及びストロンチウムからなる複数の金属元素(M)を用い、賦活剤としてユウロピウムを添加し、かつ複数の共賦活剤を添加した場合であっても、10分後輝度を含めて、CaSrS:Biに比べて優れていることが確認できた。

実施例12. 耐湿特性試験
本発明により得られた蓄光性蛍光体の耐湿特性を調査し

た結果を表24に示した。

【0086】この調査では、複数の蓄光体試料を、40℃、95%RHに調湿した恒温恒湿槽中に500時間放置しその前後における輝度変化を測定した。表から、いずれの組成の蓄光体も湿度に対してほとんど影響を受けず安定であることが分かる。

【0087】

[表24]

| 試 料 | 試 験 前 | 試 験 後 |
|---|-------|-------|
| SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.01 |
| CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd (Eu:0.5% Nd:0.5%) | 1.0 | 0.99 |
| Sr _{0.8} Ca _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.00 |
| Sr _{0.8} Ba _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 0.99 |
| Sr _{0.8} Mg _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.02 |

【0088】実施例13. 耐光性試験結果

本発明により得られた蓄光性蛍光体の耐光性試験を行なった結果を酸化亜鉛系蛍光体の結果と比較して表25に示した。この試験は、JIS規格に従い、試料を飽和湿度に調湿した透明容器内に入れ300Wの水銀灯下30cmの位置で3時間、6時間及び12時間光照射し、そ*

*の後の輝度変化を測定した。

【0089】表から従来の酸化亜鉛系蛍光体と比較して極めて安定であることが分かる。

【0090】

【表25】

| 試 料 | 試験前 | 3時間後 | 6時間後 | 12時間後 |
|---|-----|------|------|-------|
| Std. ZnS:Cu | 1.0 | 0.91 | 0.82 | 0.52 |
| SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.01 | 1.00 | 1.01 |
| CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd (Eu:0.5% Nd:0.5%) | 1.0 | 1.00 | 1.01 | 1.00 |
| Sr _{0.8} Ca _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.00 | 0.99 | 1.00 |
| Sr _{0.8} Ba _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.01 | 1.01 | 1.01 |
| Sr _{0.8} Mg _{0.2} Al ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5% Dy:0.5%) | 1.0 | 1.00 | 1.00 | 0.99 |

【0091】このような本発明による蓄光性蛍光体は、種々の製品の表面に塗布して使用することもできるが、プラスチック、ゴムあるいはガラス等に混入して使用することもできる。更に、従来から使用されていた、酸化亜鉛系蓄光性蛍光体に置き換えて、例えば各種計器、夜行時計の文字盤、安全標識板等の用途に用いると、その長時間の高輝度残光特性から、極めて優れたものとなる。

【0092】また本蛍光体は、極めて優れた高輝度長残光特性を有することに加えて、酸化物系であることから

化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる点から、従来の用途に加えて、新たに下記のような用途が考えられる。

乗り物の表示：飛行機、船、自動車、自転車、鍵あるいは錠穴

標識の表示：道路交通標識、車線表示、ガードレールへの表示、漁業用ブイ、山道等の案内表示、門から玄関への案内表示、ヘルメットへの表示

屋外の表示：看板、建物等の表示、自動車の錠穴表示

屋内の表示：電気器具のスイッチ類

文房具類：筆記具、夜光インキ類、地図、星座表
おもちゃ類：ジグソーパズル
特殊な利用：スポーツ用ボール
(時計等に用いる) 液晶用のバックライト
放電管に使用するアイソトープの代替え
【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来から知られている硫化物系蛍光体とは全く異なる新規の蓄光性蛍光体材料に関するものであり、市販の硫化物系蛍光体と比べても遥かに長時間、高輝度の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の結晶構造をXRDにより解析した結果を示したグラフである。

【図2】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図3】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図4】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

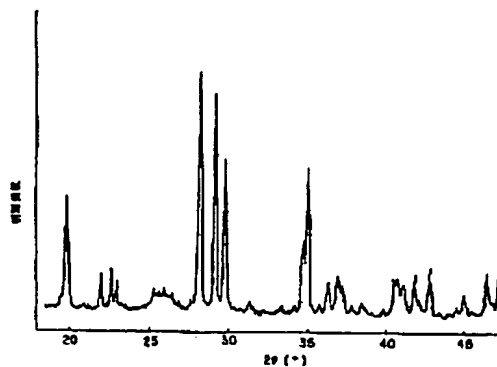
【図5】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図6】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図7】 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Nd 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図8】 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 系蛍光体の結晶構造をX

【図1】



RDにより解析した結果を示したグラフである。

【図9】 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 系蛍光体のうち共賦活剤としてネオジウムあるいはサマリウムを用いた蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図10】 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 系蛍光体のうち共賦活剤としてジスプロシウムあるいはトリウムを用いた蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図11】 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 系蛍光体の刺激停止後5分を経過した後の発光スペクトルを示したグラフである。

【図12】 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Sm 蛍光体及び $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Nd 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図13】 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Nd 蛍光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図14】 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Sm 蛍光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

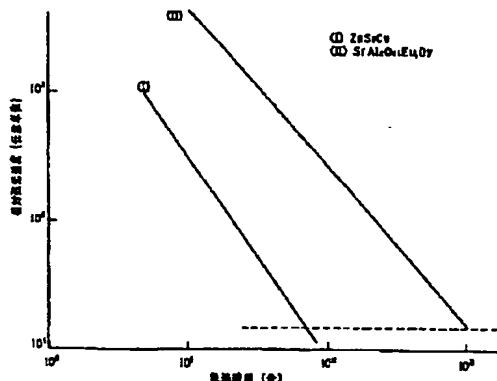
【図15】 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の発光スペクトルを示したグラフである。

【図16】 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体及び CaSrS:Bi 蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

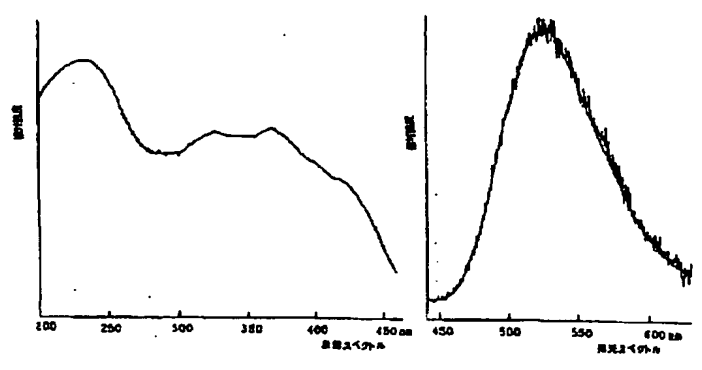
【図17】 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

【図18】 $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 蛍光体の残光特性を Zn:S 蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

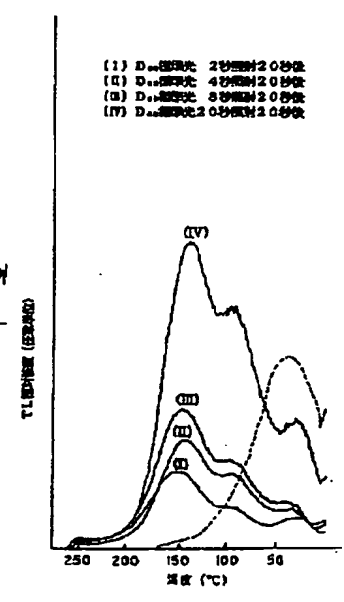
【図5】



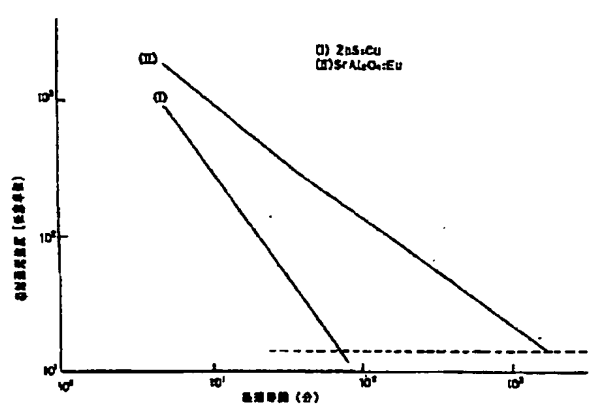
【図2】



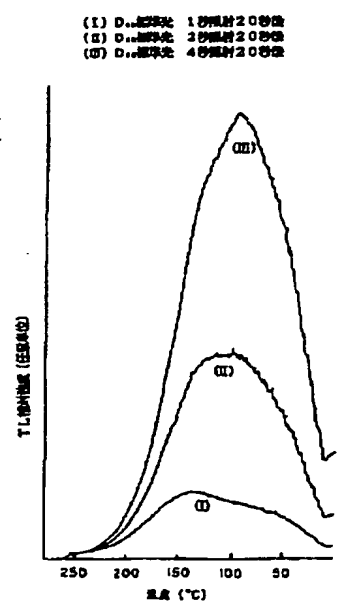
【図4】



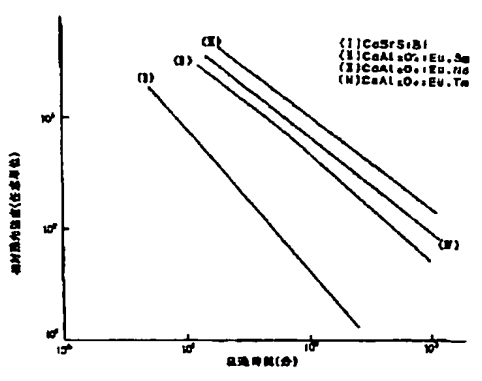
【図3】



【図6】



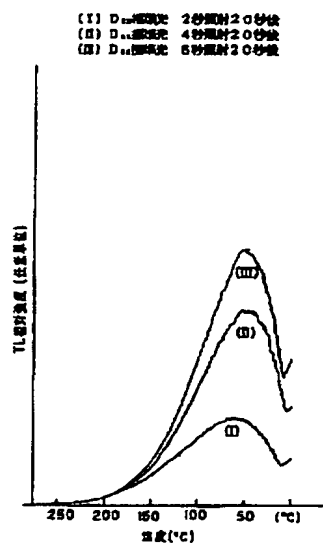
【図12】



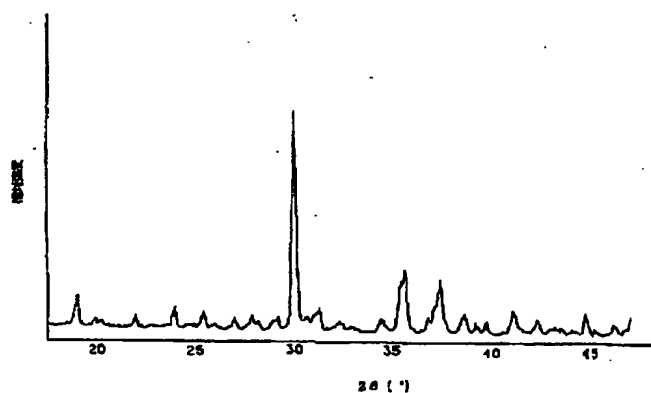
(21)

特開平7-324186

【图7】



【图8】

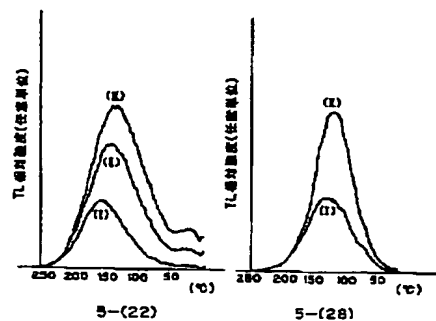
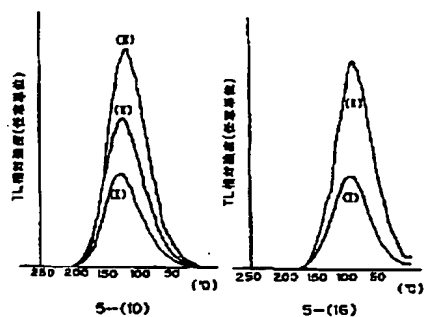


【图10】

(I) D₂₀ 照射光 10秒照射20秒後 (I) D₂₀ 照射光 15秒照射20秒後
(II) D₂₀ 照射光 15秒照射20秒後 (II) D₂₀ 照射光 10秒照射20秒後
(III) D₂₀ 照射光 20秒照射20秒後

【图9】

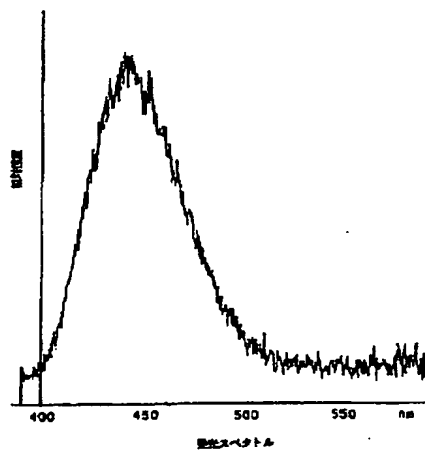
(I) D₂₀ 照射光 10秒照射20秒後 (I) D₂₀ 照射光 15秒照射20秒後
(II) D₂₀ 照射光 15秒照射20秒後 (II) D₂₀ 照射光 10秒照射20秒後
(III) D₂₀ 照射光 20秒照射20秒後



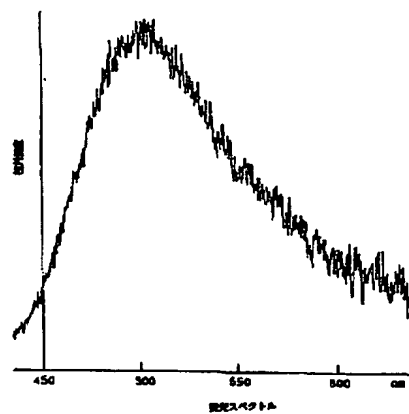
(22)

特開平7-324186

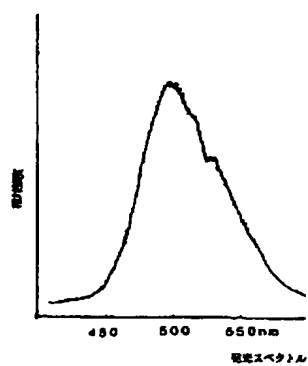
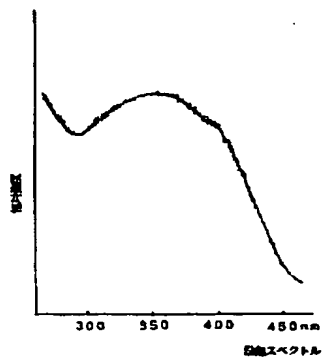
【図11】



【図15】



【図13】

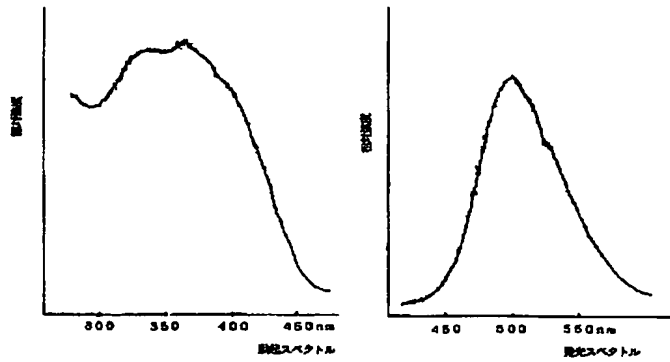


9

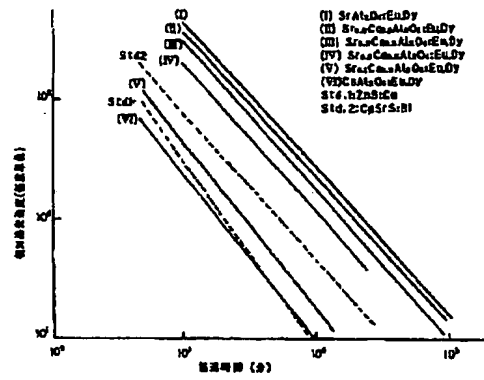
(23)

特開平7-324186

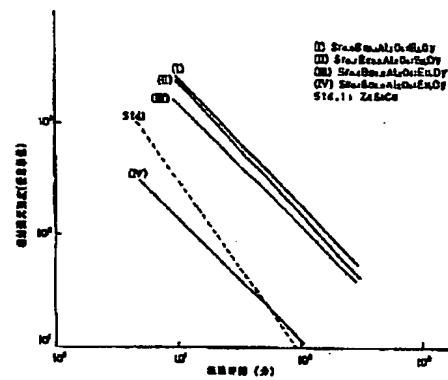
【図14】



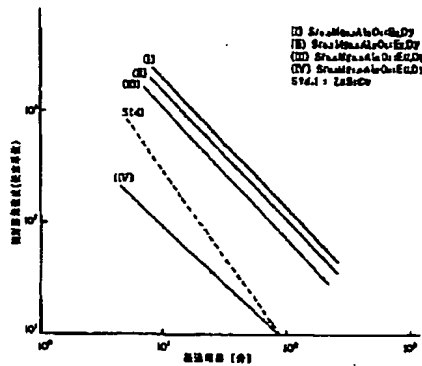
【図16】



【図17】



【図18】



9

(24)

特開平 7-324186

フロントページの続き

(72)発明者 青木 康充

東京都杉並区上荻 1-15-1 丸三ビル
根本特殊化学株式会社内

(72)発明者 松沢 隆嗣

東京都杉並区上荻 1-15-1 丸三ビル
根本特殊化学株式会社内